THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3ème CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

Benjamin MARTICORENA

TITRE

Effet Overhauser et mouvement des excitons dans le sel de tetracyanoquinodiméthane $(\Phi_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$

Soutenue le 21 Juin 1972 devant la Commission d'Examen

JURY

M. SOUTIF — *Président*

MM. GAGNAIRE, MINIER, NECHTSCHEIN — *Examinateurs*

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3eme CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

Benjamin MARTICORENA

TITRE

Effet Overhauser et mouvement des excitons dans le sel de tetracyanoquinodiméthane $(\Phi_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_2^-$

Soutenue le 21 Juin 1972 devant la Commission d'Examen

JURY

M. SOUTIF — *Président*

MM. GAGNAIRE, MINIER, NECHTSCHEIN — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0040

MM.	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT P)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 16 Novembre 1971

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce travail entre dans le cadre de l'accord de Coopération entre l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble et la Universidad Nacional de l'Ingenieria à Lima, Pérou.

Je remercie la Direction du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble de m'avoir autorisé à effectuer ce travail au sein du Commissariat à l'Energie Atomique.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude a Monsieur le Professeur M. SOUTIF pour l'intérêt qu'il m'a porté pendant mon travail. Je le remercie encore de me faire l'honneur de présider le Jury d'examen.

Monsieur le Professeur GAGNAIRE a bien voulu analyser avec moi quelques aspects de cette thèse. Il a accepté aussi de faire partie du Jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Je veux adresser à Monsieur MINIER mes remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur SERVOZ-GAVIN, Chef du Laboratoire de Résonance Magnétique m'a acceuilli dans son laboratoire. J'ai trouvé là, pendant tout mon séjour une ambiance très favorable. Je l'en remercie.

Je remercie très particulièrement Monsieur VOLINO, ancien coopérant français à l'Universidad Nacional de l'Ingenieria. Grâce à son aide j'ai pu obtenir une bourse pour la réalisation de cette thèse.

J'ai travaillé au sein du Groupe "Polarisation Dynamique et Résonance Nucléaire", dont Monsieur NECHTSCHEIN est le responsable. Je lui suis obligé pour l'intérêt et la compréhension qu'il m'a toujours porté. Je lui demande d'accepter l'expression de ma sincère sympathie et mes remerciements les plus vifs. Je remercie également les autres membres du groupe : Messieurs BOUCHER, FERRIEU, JOUVE, BARJHOUX, BAKHEIT et DEVREUX. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur AUZET qui m'a beaucoup aidé à surmonter les difficultés techniques de mon travail, avec constance et bienveillance.

Je veux, finalement, exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur L.R. MELBY, de la Station Expérimentale de la Compagnie Du Pont de Nemours pour les échantillons qu'il m'a très gentiment donnés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : les excitons dans les complexes de transfert de charge du type TCNQ

1. NOTION DE COMPLEXE DE TRANSFERT DE CHARGE

2. PROPRIETES DES SELS DE TCNQ

3. LA STRUCTURE FINE OBSERVEE PAR RPE

4. LE PHENOMENE D'ECHANGE

5. EXCITONS TRIPLET LOCALISES

6. CONCLUSION

CHAPITRE 2 : effet Overhauser et temps de relaxation nucléaire

1. MODELE DES RESERVOIRS THERMIQUES

2. HAMILTONIEN DU SYSTEME

3. EFFET OVERHUASER

4. TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL NUCLEAIRE

CHAPITRE 3 : l'appareillage

1. SPECTROMETRE DE DOUBLE RESONANCE ELECTRONIQUE NUCLEAIRE A 3 cm

1.1. Spectromètre hyperfréquence bande X

1.1.1. La source hyperfréquence
1.1.2. La cavité résonnante
1.1.3. La détection
1.1.4. Modulation du champ magnétique

1.2. Spectromètre radiofréquence
1.3. Champ magnétique directeur
1.4. Montage de l'échantillon et contrôle de la température
1.4.1. Montage
1.4.2. Unité de régulation de température

2. SPECTROMETRE A FRÉQUENCE VARIABLE 2-4 GHz
2.1. Montage de l'échantillon
2.2. Température variable

3. APPAREILLAGE DE MESURE DES TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE ET METHODE DE LA MESURE
3.1. L'appareillage
3.2. Méthode de mesure

CHAPITRE 4 : résultats expérimentaux

1. EFFET OVERHAUSER SUR LE $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ A 3 cm
1.1. Résultats qualitatifs
1.2. Résultats quantitatifs

2. EFFET OVERHAUSER SUR LE $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ A 3 GHz

3. TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE SPIN RESEAU

CHAPITRE 5 : discussion des résultats

1. EFFET OVERHAUSER ET RELAXATION NUCLEAIRE EN PRESENCE D'ETATS TRIPLET EXCITONS

2. INTREPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3. CROSS-RELAXATION ELECTRONIQUE

CONCLUSIONS

INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris au sein du groupe "Polarisation Dynamique et Relaxation Nucléaire" du Laboratoire de Résonance Magnétique du CEN-G. De manière générale le groupe s'intéresse aux "mouvements" des spins électroniques dans les solides. Les méthodes utilisées font appel à l'effet Overhauser et à des mesures de relaxation nucléaire. Dans ce cadre, il m'a été proposé d'étudier un nouveau type de mouvement : celui des états paramagnétiques excités - "excitons" - qui sont observés par résonance paramagnétique électronique (RPE) dans certains sels de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).

Du fait de leur mouvement, les spins électroniques créent des champs magnétiques fluctuants au niveau des spins nucléaires de l'échantillon. Les fluctuations des champs locaux "ressenties" par les spins nucléaires vont nous renseigner sur le spectre du mouvement des spins électroniques : telle est l'idée de la méthode. L'échantillon est placé dans un champ magnétique statique H_o. On observe, d'une part comment relaxent les spins nucléaires, et d'autre part comment, en envoyant de l'énergie dans le système des spins électroniques, cette énergie est transferrée dans le système des spins nucléaires. Ce transfert énergétique, qui résulte du mouvement des spins électroniques, constitue l'effet Overhauser. On obtient ainsi deux informations qui donnent accès aux valeurs de la densité spectrale du mouvement à deux fréquences : la fréquence de Larmor électronique ω_e, et la fréquence de Larmor nucléaire ω_n. Cette méthode sera exposée au chapitre 2. Le "modèle des réservoirs" permet d'en donner une description particulièrement simple.

L'effet Overhauser a d'abord été observé dans un métal[23], puis dans des liquides contenant des impuretés paramagnétiques. Dans ces deux cas les spins électroniques se déplacent avec leur "support" : électrons de conduction dans le cas des métaux (ou des semi-conducteurs), "impuretés" paramagnétiques (par exemple des radicaux libres) dans les cas des liquides. L'effet Overhauser dû à l'échange a ensuite été étidié. Il n'y a pas dans ce cas de déplacement des spins électroniques. Ceux-ci restent fixés sur leur site, mais ils se retournent par suite des interactions d'échange.

Le cas que nous abordons dans ce travail est encore différent. Il s'agit d'une propagation des états de spin. Dans les sels de TCNQ des molécules - ou plutôt des "supermolécules" - peuvent accéder par excitation thermique à des états triplets excités. Ces états de spin non nul (S = 1) peuvent alors se déplacer dans le cristal par "sauts" successifs d'un site au voisin. Il s'agit d'un mouvement de spin d'un type bien particulier, en ce sens que les spins se déplacent sans support, sinon avec les pseudo-particules que sont les excitons.

CHAPITRE 1

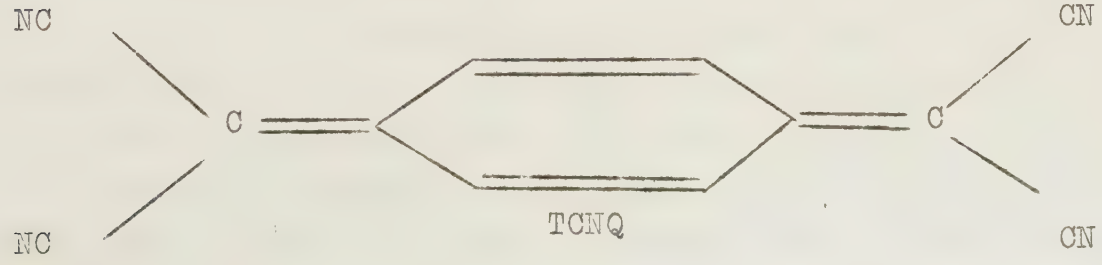
LES EXCITONS DANS LES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE DU TYPE TCNQ

1. NOTION DE COMPLEXE DE TRANSFERT DE CHARGE[1]

Certains composés organiques sont constitués de deux types de molécules : D et A, présentant un transfert de charge électronique d'une molécule du type D (donneur) vers une molécule du type A (accepteur). Un tel transfert peut être complet si les molécules engagées présentent respectivement des caractères "cationiques" et "anioniques" très marqués. Dans les solutions contenant des complexes de transfert de charge on constate, le plus souvent, qu'il s'agit simplement de paires de molécules D^+A^-. Dans les solides, le mécanisme de transfert de charge peut être étendu à des situations plus compliquées : on peut rencontrer des situations où n molécules du type D sont associées à m molécules du type A et constituent une supermolécule $(D_n)^+(A_m)^-$.

2. PROPRIETES DES SELS DE TCNQ

Le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) synthétisé pour la première fois par D.S. Acker et Al[2] possède une très forte affinité électronique et, par suite, s'associe facilement à des groupements donneurs.



Un grand nombre de sels complexes de transfert de charge ont été formés avec des molécules de TCNQ comme accepteur. De nombreux articles ont été publiés portant, notamment, sur les propriétés électriques et magnétiques de ces composés. Kepler et d'autres chercheurs ont étudié leurs conductivités électriques[3] et leurs susceptibilités magnétiques[4] ; ces dernières mesures ont été effectuées en fonction de la température par une méthode non résonante de type Faraday.

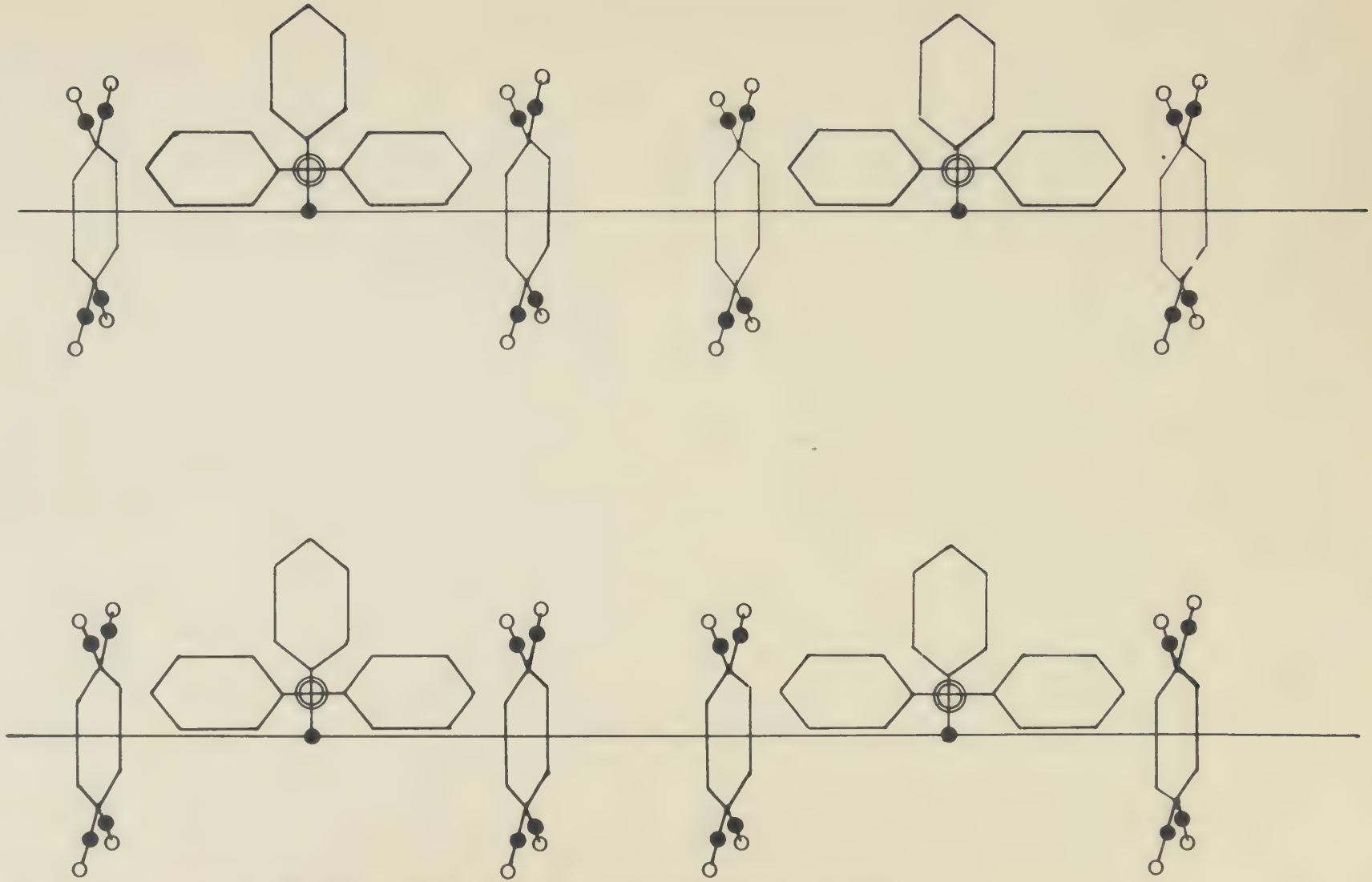
L'étude des conductivités électriques a montré que les sels organiques de TCNQ ont tous, plus ou moins, des propriétés conductrices. Si les mesures de la conductivité électrique sont faites sur des échantillons monocristallins, on y constate une anisotropie très nette. Par exemple, sur le composé $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ Kepler[3] a donné les valeurs suivantes :

$$2 \times 10^{-2};\ 2 \times 10^{-3};\ \text{et}\ 1 \times 10^{-5}\ (\Omega^{-1}\ cm^{-1})$$

pour les conductivités électriques mesurées suivant les directions des trois axes cristallographiques, à 23°C.

Mais la plupart des conclusions auxquelles on est parvenu découlent des études faites par RPE en fonction de la température. Nous limiterons notre intérêt aux travaux effectués par cette méthode sur le sel $(TCNQ)_2^-\ (\phi_3AsCH)_3^+$ dans une gamme de températures comprise entre l'azote liquide (78°K) et 350°K. Une telle gamme de températures est celle où se produisent tous les phénomènes d'intérêt pour notre travail. Il faut noter qu'une limite supérieure de 450°K sera toujours imposée pour les manipulations sur le $(TCNQ)_2^-\ (\phi_3AsCH_3)^+$, puisqu'au dessus de cette température une transformation chimique irréversible intervient.

La représentation cristallographique du $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ que nous donnons sur la figure 1 est schématique car les positions exactes des atomes n'ont pas encore été déterminées. On sait, cependant, que les supermolécules de $(TCNQ)_2^-\ (\phi_3AsCH_3)^+$ sont disposées suivant une chaîne cristalline



TcNQ

linéaire ayant les anneaux aromatiques des TCNQ parallèles entre eux. La molécule de $(\phi_3 AsCH_3)$ est placée entre les deux molécules de TCNQ.

Pour mieux comprendre le mécanisme de transfert de charge électronique entre la molécule de $(\phi_3 AsCH_3)$ et les deux molécules de TCNQ reportons nous aux figures 2a et 2b. Sur la figure 2a, les niveaux d'énergie de la molécule de $(\phi_3 AsCH_3)$ sont dessinés à côté de ceux des deux molécules de TCNQ avant que le transfert de charge électronique se soit produit. Les niveaux d'énergie des deux systèmes sont occupés par des électrons ayant leurs spins électroniques appariés. Le transfert de charge correspond au passage d'un électron de $(\phi_3 AsCH_3)$ à $(TCNQ)_2$. Chaque partie du système total a un électron avec un spin $s = \frac{1}{2}$ non apparié. Pour l'ensemble on a donc un spin total $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. C'est donc un état triplet ($M_S = 1, 0, -1$).

Les expériences ont montré[5-6] que cet état triplet est un état excité thermiquement accessible ; il est séparé de l'état fondamental singulet de quelque 720°K ce qui correspond à une énergie de $J = 0.062$ e.V. La figure 3 montre les niveaux d'énergie de la supermolécule de $(TCNQ)_2^- (\phi_3 AsCH_3)^+$ et son évolution avec le champ magnétique extérieur appliqué. A champ extérieur nul le triplet est partiellement résolu par la présence d'un champ local dû à l'interaction dipolaire entre les deux spins $\frac{1}{2}$. Il reste deux sous-niveaux dont l'un est doublement dégénéré. Cette dégénérescence est levée par l'introduction d'un champ statique externe H_o.

3. LA STRUCTURE FINE OBSERVEE PAR RPE

A température suffisamment basse ($T < -100°C$) le spectre RPE du $(TCNQ)_2^- (\phi_3 AsCH_3)^+$ présente deux raies de structure fine tel qu'il est montré sur la figure 4, pour une température de 140°K et un champ H_o de 3300 gauss. La séparation entre ces deux raies varie suivant l'orientation du cristal par rapport à H_o. Elle correspond à l'interaction dipolaire entre les deux spins $\frac{1}{2}$.

Sur la figure 5 nous avons reporté la valeur de l'écart entre les deux raies du triplet en fonction de l'orientation du cristal de $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ lorsqu'il tourne autour de l'axe a défini dans la référence (7).

On notera que la structure fine n'est résolue que pour des températures inférieures à 180°K car, à des températures plus élevées, le phénomène d'échange électronique dont nous parlerons plus loin intervient pour moyenner la différence de fréquence entre les deux transitions $\Delta m = 1$ de l'état paramagnétique triplet.

Il est très important de noter que pour qu'une structure fine soit obtenue il est nécessaire que l'interaction J entre les deux spins électroniques à l'intérieur de la supermolécule de $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ soit bien plus grande que l'interaction J' entre les spins électroniques de deux supermolécules de $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ voisines ; c'est-à-dire que :

$$J \gtrsim 3J' \qquad (1)$$

En effet, si cette condition n'était pas réalisée les interactions entre supermolécules ne seraient pas négligeables. On ne pourrait plus parler de supermolécules isolées de spin 1. On devrait considérer l'ensemble des supermolécules en interaction sur une chaîne.

4. LE PHENOMENE D'ECHANGE

Les interactions d'échange entre deux électrons A et B sont de nature électrostatique. On peut les décrire par un hamiltonien faisant intervenir les spins des 2 électrons A et B soit : $J\,\vec{S}_A.\vec{S}_B$, où J est l'intégrale d'échange. L'une des conséquences de l'échange est de provoquer une "modulation d'orientation" des spins électroniques ; et, par suite, un "pseudo mouvement". On peut expliquer brièvement le processus de la manière suivante : considérons un système de deux spins électroniques sans interaction spin-orbite. Si les

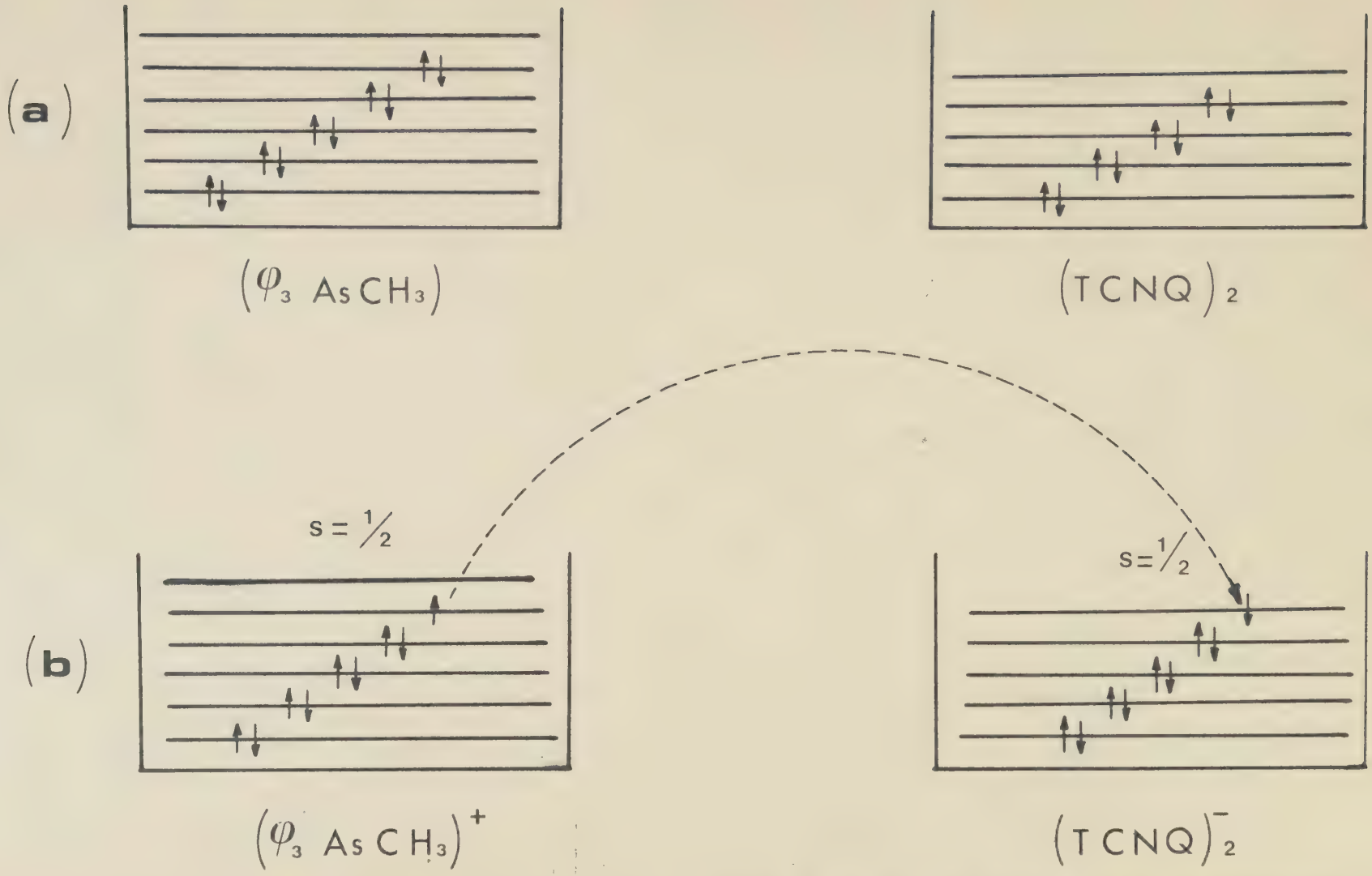


figure 2. (a) Les niveaux d'énergie de $(TCNQ)_2$ et de $(\varphi_3 AsCH_3)$ sont répresentés. Tous les spins électroniques sont appariés. (b) Le transfert de charge correspond au passage d'un électron de $(\varphi_3 AsCH_3)$ (donneur) à $(TCNQ)_2$ (accepteur).

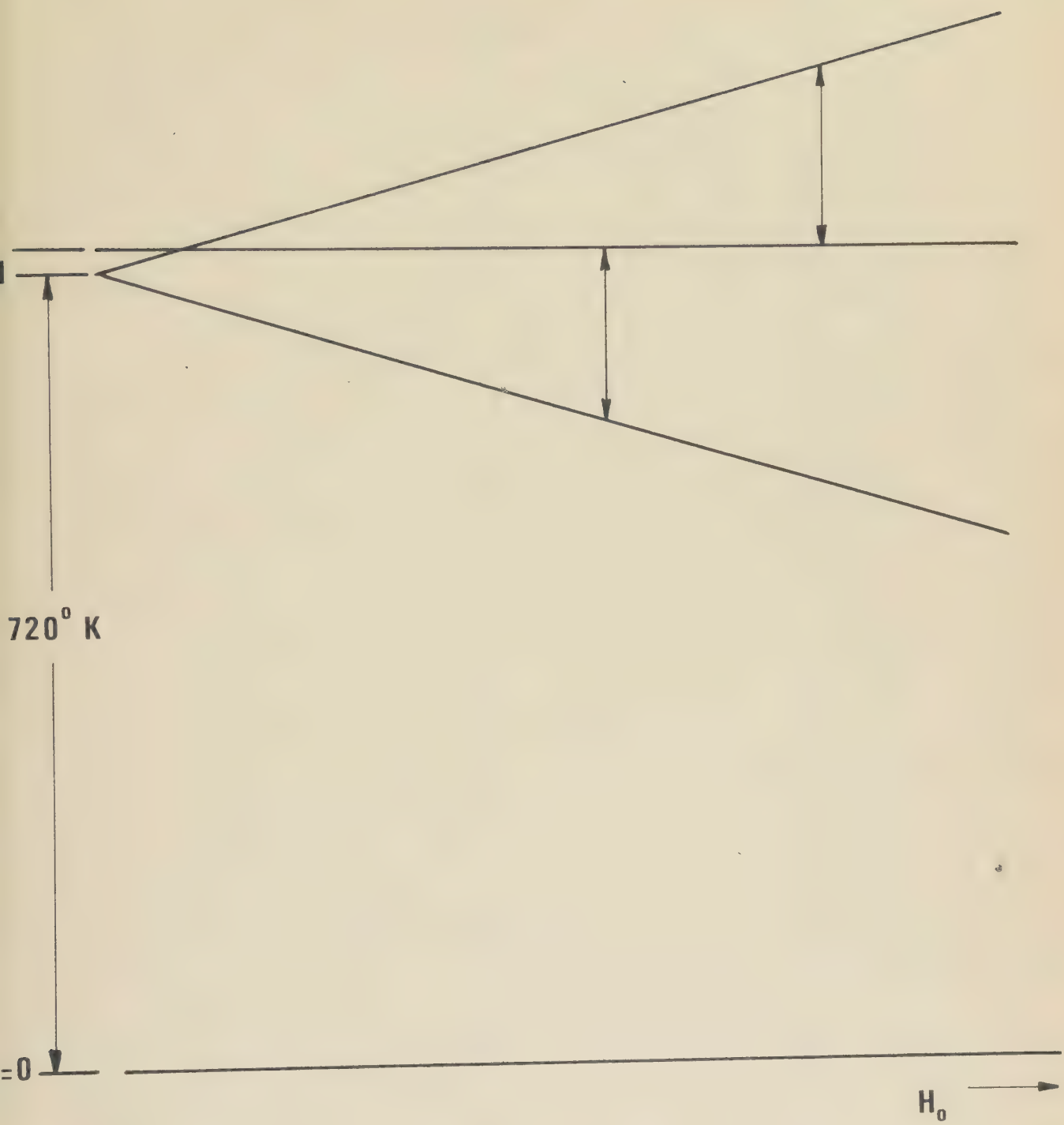


figure 3. Niveaux d'énergie de la supermolécule de $(TCNQ)_2^-$ $(\varphi_3 AsCH_3)^+$: un état fondamental singulet et un premier état excité triplet. Dans un champ extérieur nul l'état triplet est partiellement résolu par le champ dipolaire entre les deux spins $\frac{1}{2}$. Le champ extérieur H_0 lève la dégénérescence résiduelle.

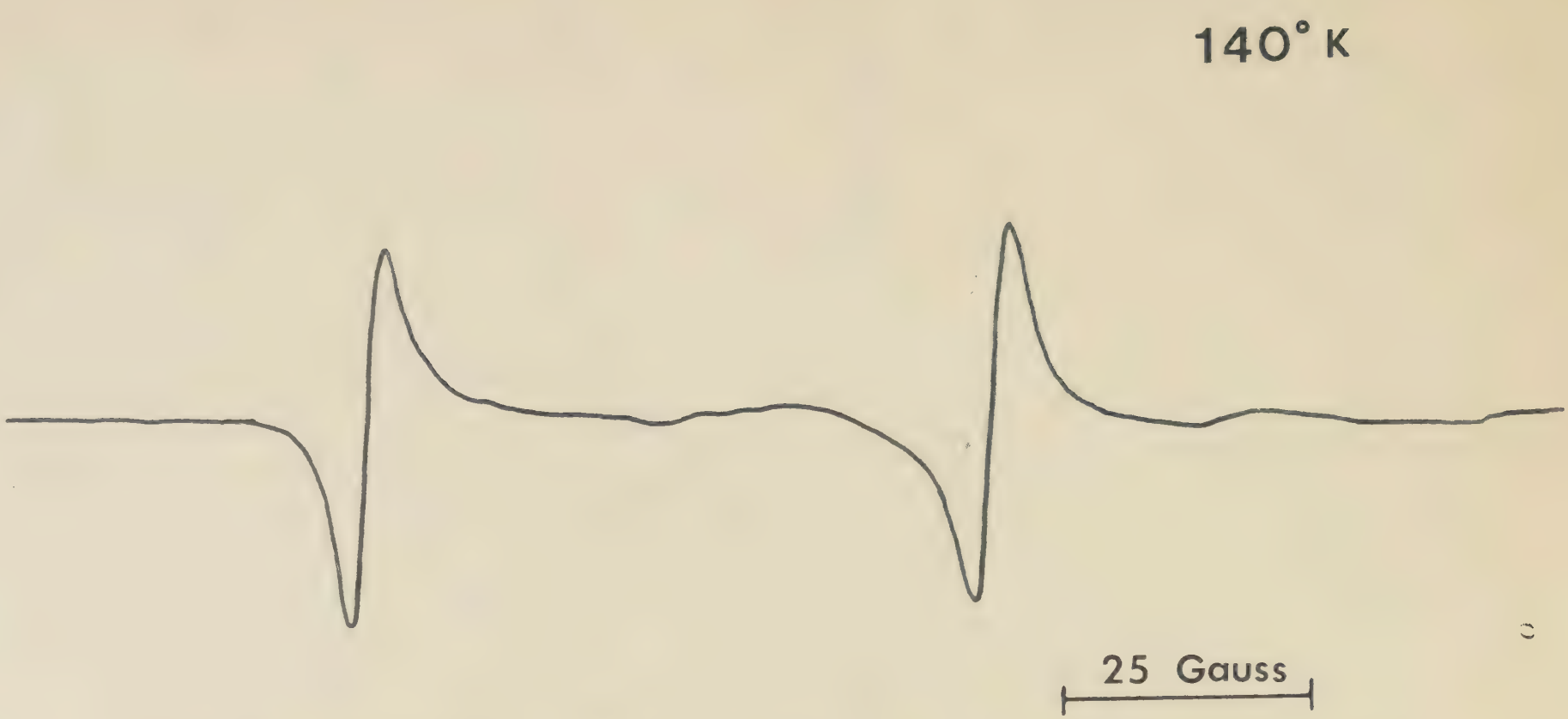


figure 4. Spectre RPE du $(TCNQ)_2^-$ $(\varphi_3 AsCH_3)^+$ pris à champ magnétique extérieur de 3300 gauss et à une température de 140°K. Il montre deux raies d'absorption correspondant à l'état paramagnétique triplet.

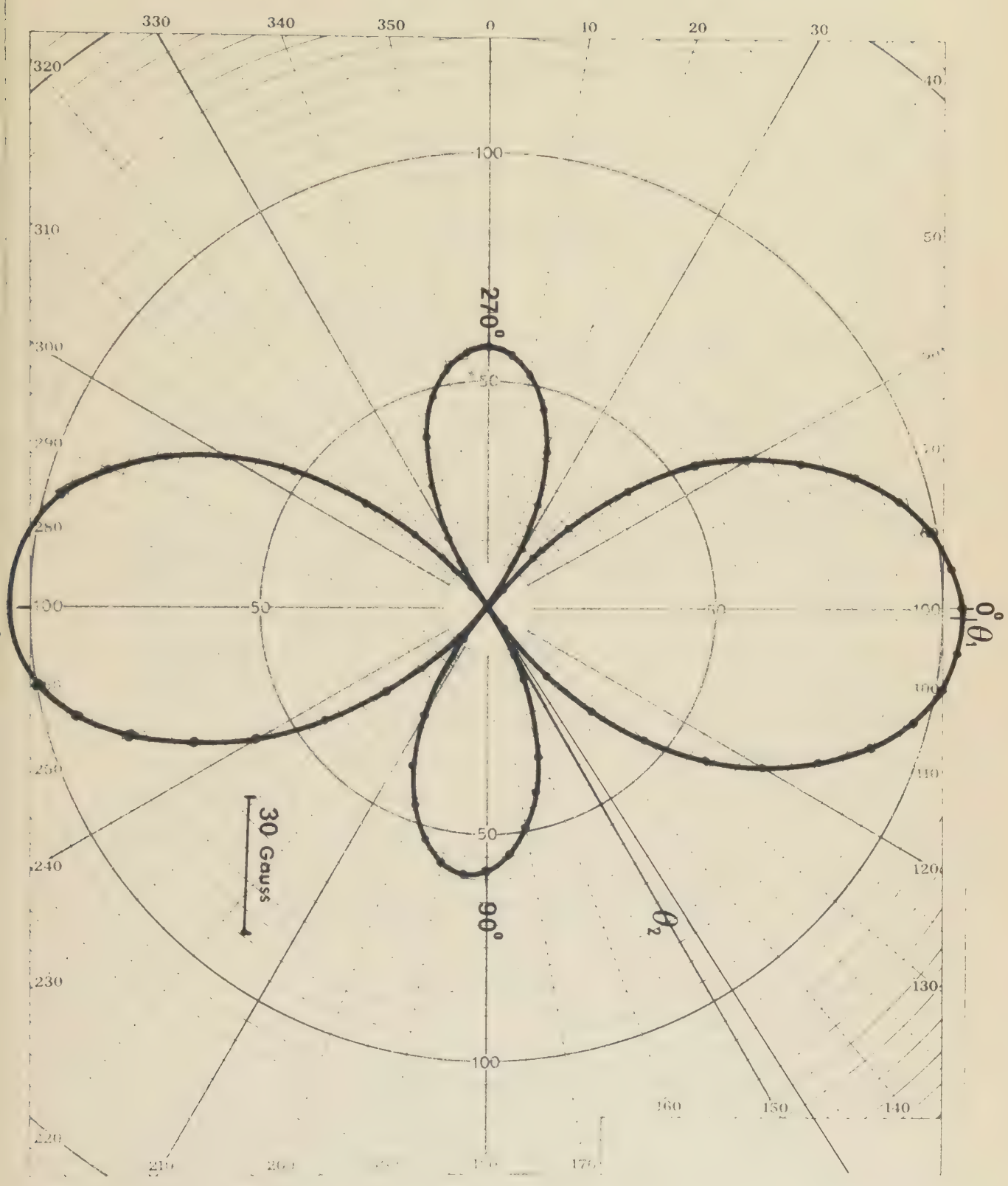


Figure 1 : Distance entre les deux raies de triplet du spectre RPE de $(TeMe)_3^{+\cdot}$ ($\varphi_3 AsCH_3$)$^{+\cdot}$ en fonction de l'orientation du cristal autour de l'axe cristallographique $\underline{a}$. ($T = +20°C$).

états individuels de spin sont désignés par $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ selon que $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, respectivement, les états propres de S^2 et S_z, soit $|S,M\rangle$ peuvent s'écrire de la manière suivante :

pour S = 1

$$\left.\begin{aligned} |1,1\rangle &= |\uparrow\rangle\,|\uparrow\rangle \\ |1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle\,|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle\,|\uparrow\rangle\right] \\ |1,-1\rangle &= |\downarrow\rangle\,|\downarrow\rangle \end{aligned}\right\} \text{état symétrique}$$

et, pour S = 0

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle\,|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle\,|\uparrow\rangle\right] \} \text{état antisymétrique}$$

La différence d'énergie entre ces deux états est égale à J.

Si à un moment donné les deux spins électroniques se trouvent avec leurs orientations de spin opposées l'une de l'autre, la situation peut se représenter par la fonction $|\uparrow\rangle\,|\downarrow\rangle$. Celle-ci n'est pas une fonction stationnaire, car elle n'est pas une fonction propre de l'hamiltonien total. Le système oscillera ainsi entre les deux états $|\uparrow\rangle\,|\downarrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle\,|\uparrow\rangle$. Si un système des spins nucléaires est attaché à chaque spin électronique, ils subiront l'effet de l'échange des orientations des spins électroniques : ils "verront" un champ local défini tantôt par la fonction $|\uparrow\rangle\,|\downarrow\rangle$, tantôt par la fonction $|\downarrow\rangle\,|\uparrow\rangle$. La fréquence d'oscillation entre ces deux états, que l'on appelera "fréquence d'échange" vaut :

$$\nu_{ex} = J/h \qquad (2)$$

L'échange a une influence importante sur le spectre de résonance électronique. Lorsque le spectre RPE est composé de deux raies, l'une à la fréquence ν_1, l'autre à la fréquence ν_2 (cette séparation pouvant venir, comme dans notre cas, d'une structure fine), on observe soit deux raies qui s'élargissent et se rapprochent l'une de l'autre à mesure que l'échange croît, soit une raie unique de plus en plus fine pour des fréquences

d'échange de plus en plus élevées[8-9]. Ces deux cas correspondent respectivement à l'échange lent et à l'échange rapide. Appelons d_o la distance entre les deux raies en l'absence d'échange ; d la distance avec échange et ℓ leur largeur. Ces paramètres sont liés à la fréquence d'échange de la manière suivante :

. "échange lent " : $8\nu_{ex}^2 \ll d_o^2$ (3)

a) $d^2 = d_o^2 - 8\nu_{ex}^2$

b) $\ell = \nu_{ex}$

. "échange rapide" : $8\nu_{ex}^2 \gg d_o^2$ (4)

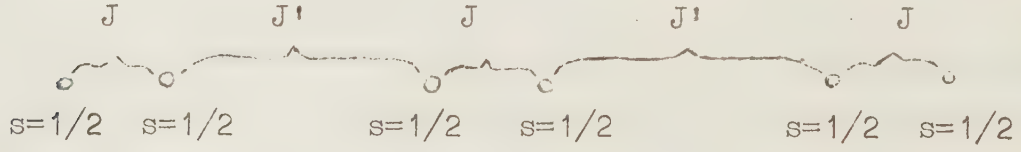
$d^2 = 0$

c) $\ell \simeq 2d_o^2/\nu_{ex}$

Les relations a), b) et c) fournissent trois méthodes pour étudier l'intensité de l'échange à l'aide des spectres RPE. Elles ont été mises à profit dans le cas des sels de TCNQ par Jones et Chesnut[10]. Ces auteurs ont constaté que la fréquence d'échange dans les sels de TCNQ dépendaient fortement de la température. Ils ont observé une évolution décrite par :

$$\nu_{ex} = \nu_o e^{-E/kT} \qquad (5)$$

Par ailleurs Lynden-Bell et Mc. Connell[11] ont étudié théoriquement le problème de l'échange dans une chaîne de spins constituée de la manière suivante :



Dans ce modèle, les molécules avec $s = \frac{1}{2}$ sont groupées par paires et l'interaction d'échange entre molécules voisines est alternativement J et J'. Le modèle suppose que l'échange ne se produit qu'entre molécules voisines. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \Sigma_l (J\, \vec{\sigma}_{2l} \cdot \vec{\sigma}_{2l+1} + J'\, \vec{\sigma}_{2l} \cdot \vec{\sigma}_{2l-1}) \qquad (6)$$

où $\vec{\sigma}_\lambda$ est l'opérateur de spin de la molécule λ.

5. EXCITONS TRIPLET LOCALISES

Considérons, en un certain site d'un réseau cristallin, une molécule se trouvant dans un état excité. Cette molécule peut retomber dans son état fondamental, alors que simultanément, sur un autre site une molécule passe à l'état excité. Tout se passe comme si une pseudo-particule représentant l'état excité - ou "exciton" - avait changé de site.

Soient J l'énergie d'excitation d'un site - dans notre cas l'écart singulet-triplet- et J' l'énergie d'interaction entre deux sites adjacents. On peut classer les excitons en deux catégories, selon que :

$$\begin{aligned} &\text{a)}\ J \gg J' \\ &\text{b)}\ J \gtrsim J' \end{aligned} \qquad (7)$$

Dans le premier cas (a), l'exciton est bien localisé sur un site particulier. On a affaire à un exciton de Frenkel. Dans le second cas (b) l'exciton est réparti sur plusieurs sites : c'est un exciton de Wannier. Ces deux types d'excitons donnent lieu à des spectres RPE différents. Dans le premier cas on s'attend à observer une structure fine due à l'interaction dipolaire entre les deux spins $\frac{1}{2}$ composant le triplet. Dans le second cas, par contre, le spectre RPE est constitué d'une seule raie.

Dans les sels de TCNQ et en particulier dans le $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ la structure fine observée à basse température montre qu'il s'agit d'excitons localisés. Cependant, les raies observées sont fines, et l'absence de structure hyperfine témoigne d'un mouvement rapide des excitons. Les excitons effectuent des sauts aléatoires de site en site. Le temps de passage d'un exciton sur un site est la durée de vie moyenne de l'état triplet sur ce site ; ou encore, le temps de corrélation τ_c du mouvement. D'après ce schéma on peut envisager deux sortes de collisions : la collision triplet-singulet et la collision triplet-triplet, selon qu'au cours de son parcours l'exciton trouve un état singulet ou un état triplet respectivement. Dans la collision triplet-triplet on retrouve le phénomène d'échange. La collision triplet-singulet correspond au mouvement des excitons[11] dont nous nous proposons d'étudier le spectre.

Nous allons rappeler les principes du modèle du mouvement des excitons localisés, dû à Soos et Mc. Connell[12].

Les excitons sont couplés aux vibrations du réseau parce que les intégrales d'échange J et J' dépendent des distances entre molécules. On peut comprendre aisément que cela provoque un "auto-piègeage" des excitons sur leurs sites. Considérons un site dans un état excité ; il existe une interaction d'échange J entre les deux spins $\frac{1}{2}$ situés sur les deux molécules que constituent le site. Puisque $\partial J/\partial r < 0$, les deux molécules ont tendance à s'écarter l'une de l'autre, de telle sorte que l'énergie du triplet diminue. Il y a donc, d'une part, un certain gain énergétique global ; soit A ce gain, et, d'autre part une déformation locale du réseau. On conçoit ainsi l'origine du couplage exciton-phonon.

De manière plus précise, l'hamiltonien complet du système est la somme de l'hamiltonien purement électronique H_e^o, de l'hamiltonien de phonons H_p et d'un hamiltonien d'interaction H_{pe} qui sera traité comme une perturbation

$$H = H_e^o + H_p + H_{pe} \qquad (8)$$

Lynden-Bell et Mc. Connell [11] ont montré que, sous des conditions de basses températures et de bonnes définitions des sites ; soit, sous les conditions :

$$0 \lesssim kT \lesssim \frac{1}{2} J \quad \text{et} \quad 0 \lesssim J' \lesssim 1/3\ J \qquad (9)$$

l'hamiltonien purement électronique peut s'écrire en termes d'opérateurs de Fermi t_n^+ et t_n (opérateurs créant et détruisant des états excités au site n), de la manière suivante :

$$H_e^o = \sum_{n=1}^{N/2} [J t_n^+ t_n - 1/4\ J'(t_n^+ t_{n+1} + t_{n+1}^+ t_n)] \qquad (10)$$

où l'on a négligé le terme correspondant à l'échange et le terme des processus de création et d'annihilation d'excitons parce qu'ils sont très petits par rapport aux termes inclus dans l'équation (10). Le couplage exciton-phonon a alors une expression telle que :

$$H_{pe} = \sum_{n=1}^{N/2} [j\ \delta_n t_n^+ t_n + 1/4\ j' \Delta_n (t_n^+ t_{n+1} + t_{n+1}^+ t_n)] \qquad (11)$$

où $j = dJ/dx$, $j' = dJ'/dx$, $\delta_n = d_{2n+1} - d_{2n}$, $\Delta_n = d_{2n} - d_{2n-1}$

d_n étant le déplacement de la molécule n à partir de sa position d'équilibre.

L'hamiltonien perturbateur effectif sur les vibrations du réseau peut être exprimé par :

$$H_{eff} = \sum_{n \gtrsim n'} V(n-n')\ t_n^+ t_n t_{n'}^+ t_{n'} \qquad (12)$$

où V(n-n') est un terme énergétique entre les sites n et n', tous deux contenant un exciton. Si n = n', nous définissons la valeur V(0) comme étant l'"auto-énergie" d'un exciton. Il est facile de montrer[12] que V(0) est l'énergie nécessaire pour déplacer les coordonnées normales d'un phonon d'une quantité $\varepsilon_m(q)$, où $\varepsilon_m(q)$ est le déplacement du mode q par rapport à sa position d'équilibre par suite de la présence d'un exciton sur le site m. V(0) est ainsi l'énergie de piègeage des excitons localisés.

D'autre part, si un nombre p d'excitons sont distribués sur la chaîne de manière à ce qu'on ait p' paires d'excitons adjacents, l'énergie électronique est :

$$E = pJ_o + p'V(1) \qquad (13)$$

où J_o est la séparation d'énergie singulet-triplet observée expérimentalement et V(1) est le potentiel de répulsion entre deux états excités adjacents.

On peut calculer la probabilité de sauts des excitons et leur énergie d'activation.

L'hamiltonien induisant des sauts d'excitons est la somme des parties de H_e^o et H_{pe} comprenant les termes J' et j' respectivement ; soit :

$$M = -1/4 \sum_{n=1}^{N/2} (J'+j'\Delta_n)(t_n^+ t_{n+1} + t_{n+1}^+ t_n) \qquad (14)$$

Soos et Mc. Connell [12] ont calculé la probabilité de saut sous l'action de cet hamiltonien. Ils ont obtenu l'expression :

$$\omega_j = 2/\hbar^2 (h\pi/kTA)^{1/2} \exp[-\hbar A/4kT]\{(J'/4)^2 + (kTj'^2/64g)$$
$$(1-[(\lambda-2)/(\lambda+2)]^{1/2})\} \qquad (15)$$

où g est la constante élastique de la chaîne longitudinale, λ est une deuxième constante qui inclu la constante élastique transversale (constante de force entre deux sites appartenant à des chaînes différentes), et A est donné par :

$$A = \hbar^{-1}[2\Lambda(\lambda) + V(2)] \qquad (15')$$

6. CONCLUSION

Nous avons vu comment un système de spins nucléaires attaché à un spin électronique subissait l'effet de la variation du champ local dû à l'échange. De même, le champ local sur les noyaux sera modulé par le mouvement de saut des excitons. On peut ainsi s'attendre à pouvoir obtenir sur le spectre RMN une polarisation dynamique par effet Overhauser en envoyant de l'énergie dans le système des spins électroniques. Ceci on l'obtient en envoyant de la puissance micro-onde sur la raie RPE de manière à la "saturer". L'amplitude de l'effet Overhauser nous donnera des informations sur le spectre du mouvement, ainsi que nous le verrons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 2

EFFET OVERHAUSER ET TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE

1. MODELE DES RESERVOIRS THERMIQUES

Le formalisme du modèle des réservoirs thermiques[13] s'est avéré très commode pour le traitement des problèmes de polarisation dynamique dans les solides paramagnétiques[14, 15, 16]. Nous allons résumer dans ce chapitre les concepts fondamentaux du modèle.

Le modèle consisteàà séparer l'hamiltonien complet du système, H_o, en une somme de termes auxquels on fera correspondre des réservoirs

$$H_o = A + B + C + ... \qquad (16)$$

Ces termes doivent vérifier les conditions que voici :

a) pour chaque terme il existe un mécanisme interne qui compense en un temps très court devant le temps d'évolution, tout écart à la répartition de Boltzmann

b) $Tr\{A\} = Tr\{B\} = Tr\{AB\} = 0$; A et B étant deux termes différents

c) l'approximation des hautes températures est justifiée

d) tous les termes commutent entre eux : $[A, B] = 0$

Au terme K on associe alors une température propre θ_k ; ou un paramètre de température $\alpha_k = (k\theta_k)^{-1}$, k étant la constante de Boltzmann. Des conditions ci-dessus il découle également qu'on peut donner l'expression suivante à l'opérateur d'évolution de

l'ensemble de réservoirs :

$$\rho(t) = \{1-\alpha_A(t)\ A - \alpha_B(t)\ B - \ldots -\alpha_N(t)\ N\} \quad (17)$$

où A, B, ... N sont des réservoirs thermiques, avec les paramètres de température $\alpha_A(t)$, $\alpha_B(t)$, ... $\alpha_N(t)$, respectivement; paramètres qui dépendent du temps, hors de l'équilibre thermique.

Les termes de l'hamiltonien qui ne vérifient pas les conditions de réservoirs thermiques doivent être petits. On leur associe une fonction de couplage entre les réservoirs thermiques et on suppose qu'ils peuvent être traités comme des perturbations. Sous leur action, les températures des réservoirs connectés par eux, tendent à s'égaliser. Les paramètres de température des réservoirs thermiques évoluent sous l'action des termes de couplage d'après l'équation suivante[13]:

$$\dot{\alpha}_K = \sum_{L \neq K} W_{KL}(\alpha_K - \alpha_L) \quad (18)$$

où :

$$W_{KL} = -\frac{1}{\hbar^2 Tr\{K^2\}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau Tr\{e^{i\mathcal{H}_0\tau/\hbar}[K\ ,\ Y]\ e^{-i\mathcal{H}_0\tau/\hbar}[Y^*,\ L]$$

où le terme de couplage X_{KL} entre les réservoirs thermiques K et L a été décomposé en :

$$X = Y + Y^* \quad (19)$$

On aura autant d'équations telles que (18) que de réservoirs.

Nous pouvons dessiner le réseau des réservoirs connectés entre eux par les termes de couplage (figure 6), ce qui facilite la compréhension du mécanisme d'évolution thermique. Bien entendu, dans un tel réseau de réservoirs, les termes de couplage connecteront les réservoirs avec lesquels eux-mêmes ont des commutateurs non nuls :

$$[X, K] \neq 0\ ;\ [X, L] \neq 0, \text{ etc} \quad (20)$$

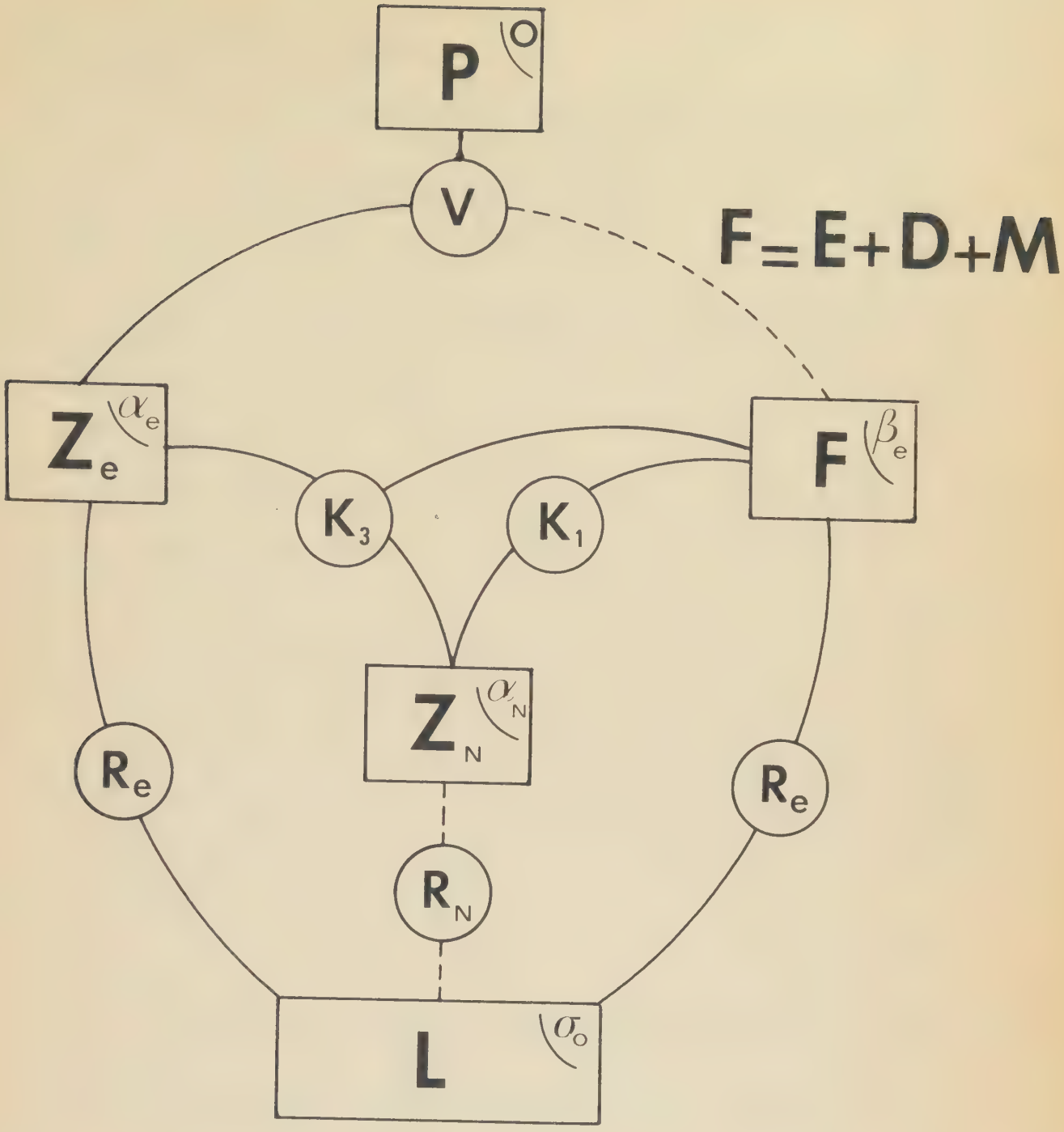


Figure 6. Réseau de réservoirs du système de spins électroniques et nucléaires en interaction dynamique.

2. HAMILTONIEN DU SYSTEME

Nous avons affaire à l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_o = Z_e + Z_n + L + F + R_e + R_n + \mathcal{H}_{en} \qquad (21)$$

où :

- Z_e est l'hamiltonien des interactions Zeeman électroniques ;
  $Z_e = \hbar\omega_e \sum_\lambda s_\lambda^z$, ω_e étant la fréquence de Larmor électronique.
  $\omega_e = \gamma_e H_o$
- Z_n est l'hamiltonien Zeeman nucléaire. $Z_n = \hbar\omega_n \sum_\mu i_\mu^z$
  ω_n étant la fréquence de Larmor nucléaire. $\omega_n = \gamma_n H_o$
- L est le terme correspondant au réseau, qui comprend essentiellement l'hamiltonien des phonons.
- F est l'hamiltonien de "mouvement" ; ce terme étant pris au sens large. De manière générale F contient les interactions qui font que les états de spins électroniques individuels ne sont plus stationnaires. Ce qui s'exprime par la condition de non commutation suivante :

$$[\vec{s}_\lambda, F] \neq 0 \qquad (22)$$

Nous n'expliciterons pas F pour le moment. Le problème a déjà été traité par Boucher et Nechtschein[13] lorsque F contenait les termes d'interactions entre spins électroniques ; soit :

- les interactions d'échange : $E = \sum_{i<j} J_{ij}\, \vec{s}_i . \vec{s}_j$
- les interactions dipolaires D

Nous aurons à considérer le cas où F contient également le mouvement proprement dit des spins électroniques.

En effet, comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent, dans les sels de TCNQ les excitons paramagnétiques se déplacent le long des chaînes. Par suite, on peut définir une certaine probabilité dépendent du temps pour qu'il y ait effectivement un spin électronique sur le site λ. Nous désignerons par M l'hamiltonien qui décrit le mouvement des excitons le long des chaînes. Ainsi, dans le cas général :

$$F = E + D + M \tag{23}$$

. R_e et R_n sont les termes rendant compte des processus de relaxation des spins électroniques et nucléaires, respectivement, vers le réseau, et

. H_{en} est le terme des interactions hyperfines entre les spins nucléaires et les spins électroniques.

$$\mathcal{H}_{en} = \sum_{\lambda,\mu} \vec{s}_\lambda \, K_{\lambda\mu} \, \vec{I}_\mu \tag{24}$$

ou $K_{\lambda\mu}$ est le tenseur de couplage entre le spin électronique λ et le spin nucléaire μ.

Nous allons décomposer $\mathcal{H}_{en}$ en fonction des composantes de spins électroniques et nucléaires de manière à faire apparaître des "interactions élémentaires" ayant des règles de commutation caractéristiques avec les termes de réservoirs :

$$\mathcal{H}_{en} = K_o + K_1 + K_2 + K_3 \tag{25}$$

avec :

$$K_o = \sum_{\lambda,\mu} k^o_{\lambda\mu} \, s^z_\lambda \, i^z_\mu$$

$$K_1 = \sum_{\lambda,\mu} k^1_{\lambda\mu} \, s^z_\lambda \, i^+_\mu + C.C.$$

$$K_2 = \sum_{\lambda,\mu} k^2_{\lambda\mu} \, s^+_\lambda \, i^z_\mu + C.C.$$

$$K_3 = K_3^+ + K_3^- \begin{cases} K_3^+ = \sum_{\lambda,\mu} k^{3+}_{\lambda\mu} \, s^+_\lambda \, i^+_\mu + C.C. \\ K_3^- = \sum_{\lambda,\mu} k^{3-}_{\lambda\mu} \, s^+_\lambda \, i^-_\mu + C.C. \end{cases}$$

où les $k^{\xi}_{\lambda\mu}$ sont des facteurs purement géométriques que nous n'expliciterons pas ici parce que, comme nous l'avons dit au début du chapitre 1, nous ne connaissons pas les coordonnées des atomes de notre molécule de $(TCNQ)_2^-(\varphi_3 AsCH_3)^+$.

Les termes Z_e, Z_n, F et L de l'hamiltonien total vérifient les conditions de réservoirs thermiques et nous pouvons donc leur associer un paramètre de température à chacun ; soit, α_e α_n, β et σ_o, respectivement. Les termes R_e, R_n et $\mathcal{H}_{en}$ seront traités comme des perturbations. Ils introduisent des couplages entre les différents réservoirs.

3. EFFET OVERHAUSER

Dans le language du modèle des réservoirs thermiques, une expérience Overhauser consiste à coupler le réservoir Zeeman électronique avec un réservoir P de photons d'énergie $\hbar\omega_e$ à température infinie (donc, à paramètre de température $\alpha_P = 0$) et à observer l'effet de ce contact thermique sur le réservoir Zeeman nucléaire. Autrement dit, nous envoyons de la puissance sur le réservoir Zeeman électronique cherchant à égaliser les populations des niveaux Zeeman électronique, c'est-à-dire à rendre $\alpha_e = 0$ (saturation complète de la raie électronique) et à détecter simultanément les changements éventuels sur le signal RMN. Si des changements sont effectivement détectés, ils traduisent des transferts d'énergie du réservoir Zeeman électronique vers le réservoir Zeeman nucléaire. Pour que de tels transferts aient lieu, il est nécessaire qu'un des réservoirs du système du réseau de la figure (6) soit capable de fournir ou d'absorber des fréquences telles que $(\omega_e \pm \omega_n)$. Ceci traduit la condition de conservation de l'énergie totale du système. Le terme de couplage hyperfin, reliant les réservoirs Z_e et Z_n est modulé par le réservoir F, lequel doit posséder un spectre de fréquences suffisamment large pour contenir les fréquences $(\omega_e \pm \omega_n)$.

Les seuls termes, parties de $\mathcal{H}_{en}$, pouvant induire des transitions entre deux niveaux nucléaires d'énergie différente, sont les termes K_i contenant des composantes de spin nucléaire transversales i^+ et i^- ; soit, les termes K_1 et K_3. Ce sont les seuls termes du couplage hyperfin d'intérêt dans notre problème. Nous sommes ainsi ramenés au réseau des réservoirs de la figure (6) où on voit un couplage binaire[13] K_1 entre Z_n et F, et un couplage ternaire[13] K_3 entre Z_n, Z_e et F. Les termes K_1 et K_3 obéissent aux règles de commutation suivantes :

$$\begin{aligned} [K_m, Z_e] &= \begin{cases} = 0 & \text{si } m = 1 \\ \neq 0 & \text{si } m = 3 \end{cases} \\ [K_m, Z_n] &\neq 0 \qquad \text{si } m = 1, 3 \\ [K_m, F\,] &\neq 0 \qquad \text{si } m = 1, 3 \end{aligned} \tag{26}$$

Pour compléter notre réseau de réservoirs, nous avons ajouté le réservoir L(réseau), ainsi que les termes de relaxation électronique et nucléaire ; ces deux derniers reliant les réservoirs Z_e à L et Z_n à L, respectivement.

A l'équilibre thermique on a :

$$\alpha_e = \alpha_n = \beta = \sigma_o \tag{27}$$

Quand on introduit le réservoir de photons P à température infinie ($\alpha_P = 0$) on déséquilibre tout le réseau de réservoirs ; et, par suite, les paramètres de température des divers réservoirs évolueront vers un nouvel état d'équilibre. L'évolution la plus rapide est celle de α_e qui est le paramètre du réservoir Z_e, directement relié au réservoir P. α_e s'annule pour une saturation complète de la raie électronique. Le paramètre α_n du réservoir Z_n évolue essentiellement du fait des couplages hyperfins K_1 et K_3, avec les réservoirs

Z_e et F (les spins nucléaires relaxent principalement par l'intermédiaire des électrons) c'est-à-dire, que l'évolution de α_n sera fonction des évolutions de α_e et β. Le réservoir F est fortement couplé au réservoir L et il a une grande capacité calorifique : β reste donc, malgré la saturation de Z_e, sensiblement égal à la température du réseau ; soit :

$$\beta = \sigma_o \tag{28}$$

Compte tenu de cette simplification, la solution des équations d'évolution dérivées d'un tel réseau de réservoirs donne :

$$\frac{P}{P_o} = \frac{\alpha_n}{\sigma_o} = 1 - s \frac{W^{K_3}_{Z_n Z_e}}{W^{K_3}_{Z_n Z_e} + W^{K_3}_{Z_n F} + W^{K_1}_{Z_n F}} \tag{29}$$

où P et P_o sont l'intensité du signal nucléaire avec et sans polarisation respectivement ; s est le paramètre de saturation du réservoir Z_e. Il est égal à l'unité pour une saturation complète. Les termes W sont les coefficients de l'équation (18) que nous explicitons ici :

$$W^{K_3}_{AB} = W^{K_3^+}_{AB} + W^{K_3^-}_{AB}$$

$$W^{K_3^{\pm}}_{Z_n Z_e} = \pm 2\pi \frac{(\omega_e \pm \omega_n)}{\omega_n} K^o_{3\pm} \phi^o_{\pm}(\omega_e \pm \omega_n) \tag{29'}$$

$$W^{K_1}_{Z_n F} = 2\pi K^o_1 \phi^o_{zz}(\omega_n)$$

où les ϕ sont les fonctions de densité spectrale du mouvement. Ce sont les transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélation(*) d'un spin électronique individuel modulé par le mouvement ; soit :

$$\phi^o_{\pm}(\omega) \xleftrightarrow{T \text{ de } F} \langle s^+_\lambda(t)\, s^-_\lambda(o)\rangle$$
$$\phi^o_{zz}(\omega) \xleftrightarrow{T \text{ de } F} \langle s^z_\lambda(t)\, s^z_\lambda(o)\rangle \qquad (30)$$

le "braket" indique une moyenne statistique ; soit :(17)

$$\langle s^+_\lambda(t)\, s^-_\lambda(o)\rangle = \frac{Tr\{\rho\, e^{iFt/\hbar}\, s^+_\lambda\, e^{-iFt/\hbar} s^-_\lambda\}}{Tr\{s^+\, s^-\}}$$

$$\text{et } \langle s^z_\lambda(t)\, s^z_\lambda(o)\rangle = \frac{Tr\{\rho\, e^{iFt/\hbar}\, s^z_\lambda\, e^{-iFt/\hbar}\, s^z_\lambda\}}{Tr\{s^+ s^-\}} \qquad (31)$$

On obtient, finalement, pour une saturation complète du réservoir Z_e :

$$\rho = \frac{P}{P_o} - 1 = \frac{\omega_e}{\omega_n} \frac{(K^o_{3-} - K^o_{3+})\phi^o_{\pm}(\omega_e)}{(K^o_{3-} + K^o_{3+})\phi^o_{\pm}(\omega_e) + K^o_1 \phi^o_{zz}(\omega_n)} \qquad (32)$$

4. TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL NUCLEAIRE

Une expérience de relaxation nucléaire consiste à déséquilibrer le réseau de réservoirs en reliant un réservoir P de photons d'énergie $h\omega_n$ au réservoir Z_n, et à détecter le retour à l'équilibre des spins nucléaires ; on aura ainsi :

$$\alpha_e = \beta = \sigma_o \quad \text{et} \quad \alpha_n \neq \sigma_o \qquad (33)$$

Développant, d'après ces conditions, les équations d'évolution, on obtient :

$$\frac{1}{T_{1_n}} = W^{K_3}_{Z_n Z_e} + W^{K_3}_{Z_n F} + W^{K_1}_{Z_n F} = 2\pi\{(K^o_{3-} + K^o_{3+})\phi^o_{\pm}(\omega_e) + K^o_1 \phi_{zz}(\omega_n)\} \qquad (34)$$

(*) On a adopté l'approximation du modèle monoélectronique (voir référence 14)

T_{1n} est le temps de relaxation longitudinal nucléaire. C'est le temps qui caractérise le retour à l'équilibre des spins nucléaires, à partir du moment où le réservoir de photons P est "débranché" du réservoir Z_n.

Des équations (32) et (34) on tire la relation :

$$\phi^{o}_{\pm}(\omega_e) \sim \frac{\rho}{T_{1n}} \qquad (35)$$

Ainsi, à partir des expériences d'effet Overhauser et de mesures de temps de relaxation nucléaire on peut atteindre la densité spectrale du mouvement $\phi_F(\omega_e)$ à la fréquence de Larmor électronique.

CHAPITRE 3

L'APPAREILLAGE

Les mesures de temps de relaxation nucléaire ont été effectuées avec un spectromètre à impulsions commercial : le BKR 321 s (BRUKER). Les expériences de double résonance électronique-nucléaire ont été faites sur deux appareils construits au laboratoire. L'un fonctionnant dans la bande X et l'autre dans la gamme 2-8 GHz. Notre tâche a donc consisté à les mettre à profit pour des mesures d'effet Overhauser sur le $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3\ AsCH_3)^+$. Il a fallu les adapter aux conditions de travail que notre cristal imposait. Dans cette perspective nous avons consacré une longue période à surmonter les difficultés techniques propres aux expériences de polarisation dynamique dans les solides, et à optimiser le montage de notre échantillon dans le circuit de radiofréquence et dans un dispositif à température variable qui nous était nécessaire.

1. SPECTROMETRE DE DOUBLE RESONANCE ELECTRONIQUE-NUCLEAIRE à 3 cm

Pour un premier type de mesures d'effet Overhauser, nous avons utilisé un spectromètre de double résonance électronique-nucléaire opérant avec une fréquence de pompage électronique fixe. Cette fréquence est déterminée par la fréquence caractéristique de la cavité hyperfréquence, soit 9,6 GHz, ce qui correspond à une fréquence de résonance nucléaire de 14,5 MHz. En fait, la source hyperfréquence peut fournir de la puissance dans une plage de 1 GHz (de 8,8 à 9,8 GHz) mais la cavité ne comporte pas de dispositif permettant

de faire varier sa fréquence de résonance. Le diagramme d'ensemble de ce spectromètre est représenté sur la figure 7. Outre l'électro-aimant et son alimentation produisant le champ magnétique extérieur H_o, l'appareil comporte deux parties constituant chacune en soi un spectromètre :

. spectromètre hyperfréquence bande X pour la résonance électronique et

. spectromètre radiofréquence pour la résonance nucléaire.

1.1. Spectromètre hyperfréquence bande X

Il est constitué de trois parties :

a) une source hyperfréquence

b) la cavité résonance à 3 cm

c) un dispositif de détection du signal RPE

1.1.1. La source hyperfréquence

Cette source doit fournir une puissance hyperfréquence suffisante pour pouvoir saturer la raie de résonance électronique. L'onde hyperfréquence est issue d'un Klystron modèle V153-c (VARIAN) pouvant fonctionner à des fréquences comprises entre 8,8 et 9,8 GHz, et dont la puissance est de 500 mW. L'onde est dirigée ensuite sur un commutateur qui permet, soit de l'envoyer directement sur la cavité, soit de l'amplifier au moyen d'un tube à propagation d'ondes (T.P.O.). Le T.P.O. peut fournir une puissance maximum de 20 Watts entre 8 et 12,4 GHz.

Pour que la fréquence du Klystron soit toujours égale à celle de la cavité nous utilisons une unité de contrôle automatique de fréquence (CAF). Le Klystron est modulé en fréquence autour d'une fréquence centrale. Lorsque cette fréquence centrale s'écarte de celle de la cavité, sur l'onde réfléchie, la modulation de fréquence se transforme en modulation d'amplitude. On obtient un signal dont l'intensité est proportionnelle à la pente du pic d'absorption de la cavité.

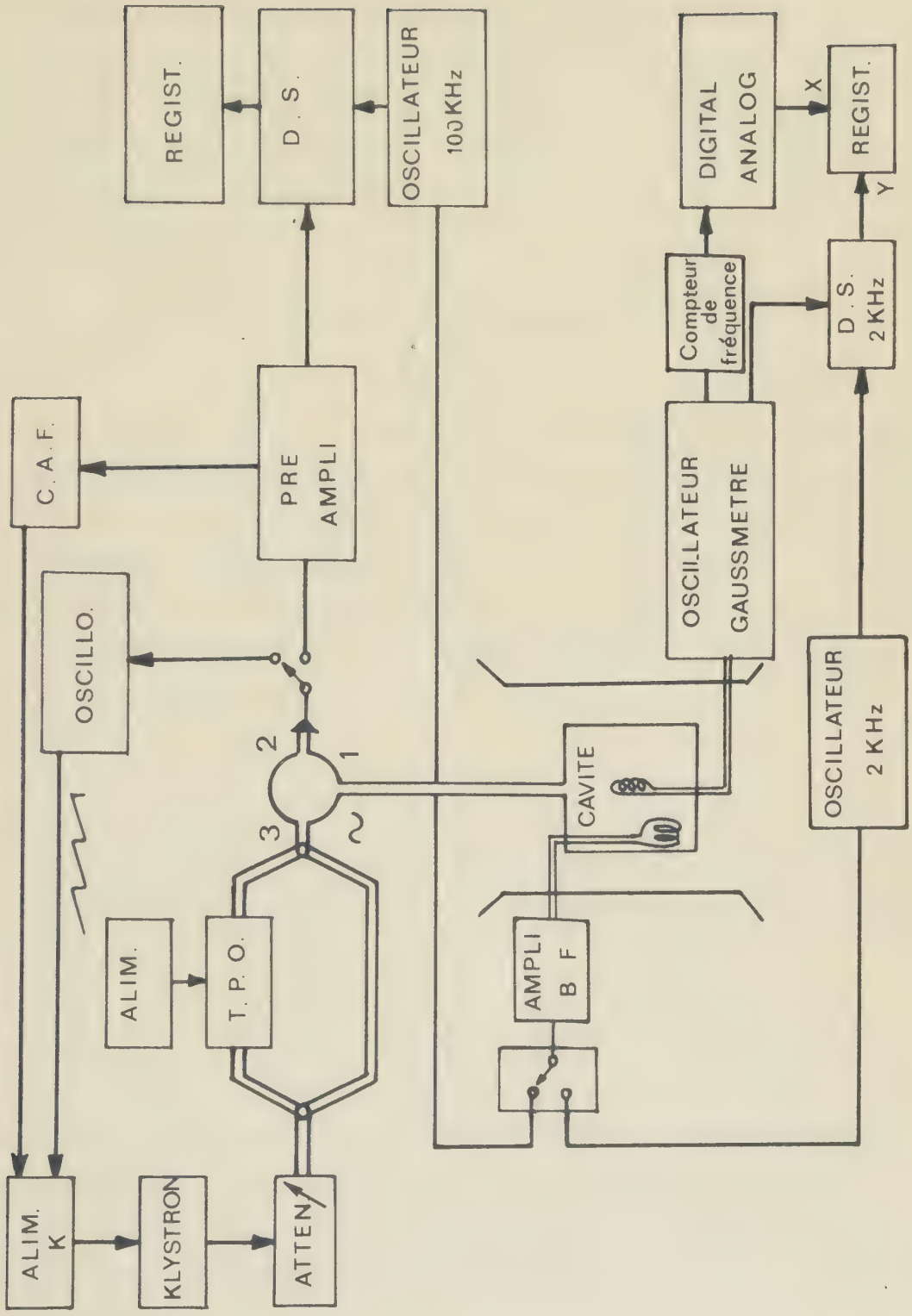


figure 7. Diagramme d'ensemble du spectromètre de double résonance électronique-nucléaire en bande X.

Après détection, on retrouve la fréquence de modulation, dont la phase change de signe selon que l'écart entre la fréquence du Klystron et la fréquence de la cavité est positif ou négatif. Le signal est comparé dans un détecteur de phase à celui du générateur de modulation. Comme résultat de cette comparaison, on obtient une tension continue, appelée tension erreur, laquelle est envoyée sur le réflecteur du Klystron pour corriger sa fréquence et la réaccorder sur la cavité.

1.1.2. La cavité résonnante

Il s'agit d'une cavité rectangulaire fonctionnant sur le mode TE_{102} et dont la fréquence caractéristique de résonance est de 9,6 GHz. Le couplage du mode d'absorption de la cavité se réalise au moyen d'une vis en téflon se déplaçant devant un iris au niveau de l'entrée de la cavité. Le facteur de surtension Q de la cavité (Q = 2000) permet de calculer l'amplitude du champ tournant H_{1e} dans la cavité. Il est défini par :

$$Q = f\ W/P \qquad (36)$$

où f est la fréquence de résonance de la cavité, P est la puissance incidente et W est l'énergie magnétique emmagasinée dans la cavité :

$$W = \mu/2 \int_V \vec{H}.\vec{H}^* \, dV \qquad (37)$$

$\vec{H}$ étant le champ magnétique à l'intérieur de la cavité. A partir des équations (36) et (37), et notant que $H_{1e} = H_{max}/2$, on obtient l'équation suivante pour le rapport H_{1e}^2/P du carré du champ oscillant par unité de puissance :

$$H_{1e}^2/P = 16 \times 4a^2/(4a^2+b^2) \times Q/f \times 1/V \times 10^{-2} \qquad (38)$$

a, b, et d étant les dimensions de la cavité, et V = axbxd.

Dans notre cas :

a = 2.28 cm ; b = 1.1 cm ; d = 4 cm ; Q = 2000 ; f = 10 GHz

d'où :

$$H_{1e}/P \simeq 3 \text{ gauss}^2/\text{Watt} \qquad (39)$$

Sur la figure 8 nous avons dessiné la cavité et l'orientation des champs électrique et magnétique hyperfréquence dans le centre de la cavité, point où nous placerons l'échantillon.

1.1.3. La détection

Le dispositif de détection du signal RPE comporte un cristal de détection suivi d'un pré-amplificateur et d'une détection synchrone du type CEA. Le signal de résonance électronique est ensuite envoyé à un enregistreur.

1.1.4. Modulation du champ magnétique

Le champ magnétique est modulé de manière à pouvoir utiliser une détection synchrone pour améliorer le rapport signal/bruit. Un générateur basse fréquence produit une oscillation de 100 kHz. Cette oscillation est amplifiée et conduite aux bobines de modulation placées sur les parties latérales de la cavité. On obtient un champ magnétique alternatif, parallèle à H_o, de quelques gauss d'amplitude.

1.2. Spectromètre radiofréquence

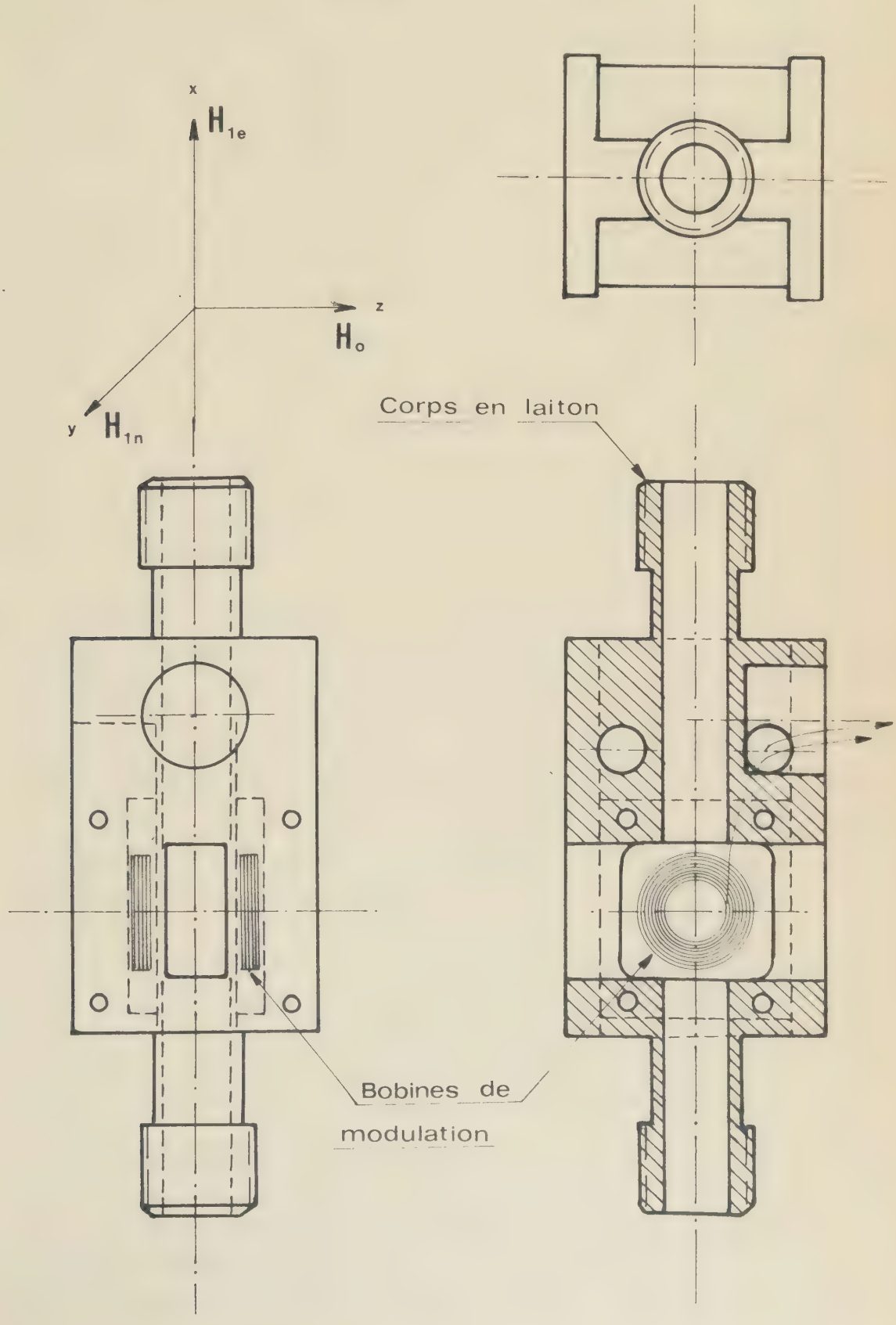
Ce spectromètre est destiné à la détection de la résonance nucléaire. Il comporte :

. un oscillateur radiofréquence dont la self du circuit oscillant est constituée par la bobine de résonance nucléaire. L'élément capacitif est un condensateur variable.

Figure 8.

CAVITE RECTANGULAIRE , pour la résonance en bande X; orientation des champs H_{1e} et H_{1n} au centre de la cavité.

ECHELLE 1



Ce condensateur variable est commandé par un moteur pour faire varier la fréquence. Une fois le champ extérieur H_o appliqué, la résonance des spins nucléaires de l'échantillon, placés à l'intérieur de la bobine de résonance, produit une variation de l'intensité de l'onde radiofréquence. Cette variation traduit ainsi le signal de résonance magnétique des spins nucléaires.

- Un circuit de détection qui reçoit le signal de résonance nucléaire. Il comporte deux étapes : dans une première étape on redresse le signal radiofréquence. On l'envoie ensuite à une détection synchrone où il est démodulé avant d'être fourni à l'axe Y d'un enregistreur.

- Un générateur basse fréquence qui produit une oscillation de 2 kHz. Cette oscillation est amplifiée et envoyée dans les bobines de modulation. Le champ de modulation est d'approximativement 1 gauss.

- Une unité de mesure de la radiofréquence. Elle est constituée par un compteur de fréquence relié à un convertisseur digital/analog donnant à sa sortie une tension proportionnelle à la fréquence de l'oscillateur. Cette tension est transférée à l'axe X de l'enregistreur. En balayant continuellement la fréquence de l'oscillateur autour de la fréquence de résonance nucléaire, nous obtenons le signal enregistré.

Dans notre cas, le générateur radiofréquence ainsi que le circuit redresseur font partie d'un gaussmètre AEG. La détection synchrone ainsi que le générateur basse fréquence et l'amplificateur sont des unités type CEA.

1.3. Champ magnétique directeur

Le champ magnétique extérieur H_o est produit par un ensemble VARIAN comprenant un électro-aimant de 12 pouces de pièces polaires et de 8 cm d'entrefer, et d'une alimentation.

L'alimentation peut être branchée à une unité de balayage extérieur afin de balayer le champ magnétique H_o. La plage de balayage est d'environ 200 gauss.

1.4. Montage de l'échantillon et contrôle de la température

Nous avons effectué les expériences d'effet Overhauser en bande X pour une orientation donnée du monocristal de $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3AsCH_3)^+$ par rapport à la direction du champ H_o : l'orientation qui correspond à l'écart maximum entre les deux raies de structure fine. Pour déterminer cette direction, nous avons mesuré l'écart entre les deux raies à basse température en fonction de l'orientation, lorsque H_o tourne dans un plan perpendiculaire à l'axe a du cristal.

1.4.1. Montage

Le problème du montage de l'échantillon dans la bobine de résonance nucléaire et dans la cavité hyper - fréquence, s'est avéré très critique pour nos expériences. Nous pouvons mentionner comme motifs de ces difficultés :

a) la fragilité des cristaux de $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3AsCH_3)^+$ rend très délicate toute manipulation, et notamment, la fixation dans la bobine radiofréquence,

b) la dépendance critique des phénomènes étudiés avec la température,

c) la difficulté de saturer la raie de résonance électronique rend nécessaire d'envoyer des puissances de micro-ondes importantes. Par suite, il existe un gradient de température sur l'échantillon. La température est difficile à contrôler et mal définie.

Dans une première étape, nous avons tenté de mettre au point une bobine de résonance nucléaire dont l'axe était parallèle au champ magnétique hyperfréquence dans la cavité.

Cependant, nous avons constaté que lorsque les champs H_{1e} et H_{1n} sont parallèles entre eux, un très fort "effet d'écran" se manifeste pour le champ hyperfréquence : il fallait envoyer une puissance de quelques 6 Watts sur la raie électronique pour la saturer. Nous avons attribué cet effet d'écran au fait suivant : d'après la loi de Lenz, le champ électromagnétique induit dans la bobine un courant électrique. Ce courant a un sens tel qu'il crée un champ magnétique suivant l'axe de la bobine qui s'oppose au champ électromagnétique initial. Par ailleurs, afin de garder l'échantillon à l'abri de tout effort mécanique, nous l'avons introduit dans une pièce de téflon autour de laquelle la bobine était enroulée. Ce montage protégeait l'échantillon notamment contre les effets corrosifs dûs au flux d'azote gazeux du contrôle de température, mais nous faisait perdre en intensité du signal nucléaire, en raison de la diminution du coefficient de remplissage. Pour ce premier porte-échantillon la bobine comportait une dizaine de spires de 2 mm de diamètre.

Après plusieurs changements introduits pour surmonter les défauts du précédent montage, nous avons construit une bobine telle que celle qui est représentée sur la figure 9. Cette bobine est enroulée directement autour de l'échantillon, celui-ci étant collé au bout d'une tige de téflon. Dans ces conditions, le champ radiofréquence H_{1n} est normal au champ H_{1e}, et aucun effet d'écran ne se manifeste. La bobine comporte trois spires seulement.

L'échantillon à l'intérieur de la bobine est placé au centre géométrique de la cavité, où le champ magnétique H_{1e} est maximum. Nous protégeons l'ensemble échantillon-bobine en l'entourant d'un fil de téflon.

Un thermocouple est placé en contact avec l'échantillon. Les fils du thermocouple ainsi que ceux de la bobine nucléaire sortent par un trou vertical pratiqué suivant l'axe de la tige en téflon.

1.4.2. Unité de régulation de température

Comme nous l'avons déjà dit, nous sommes intéressés par l'évolution des densités spectrales du mouvement, avec la température. Une unité de régulation de température est donc utilisée. La tige contenant l'échantillon est introduite dans un dewar en quartz, permettant la circulation d'azote gazeux refroidi. La température est contrôlée à l'aide d'une unité VARIAN de régulation de température, à 1 degré près. La valeur réelle de la température est lue sur un galvanomètre branché au thermocouple qui est fixé directement sur l'échantillon, et avec une référence extérieur à 0°C. Pour diminuer les pertes de chaleur, le tube de transfert de l'azote refroidi a été enveloppé par de la mousse isolante. Ceci fait, nous avons atteint et contrôlé une température minimum de 90°K.

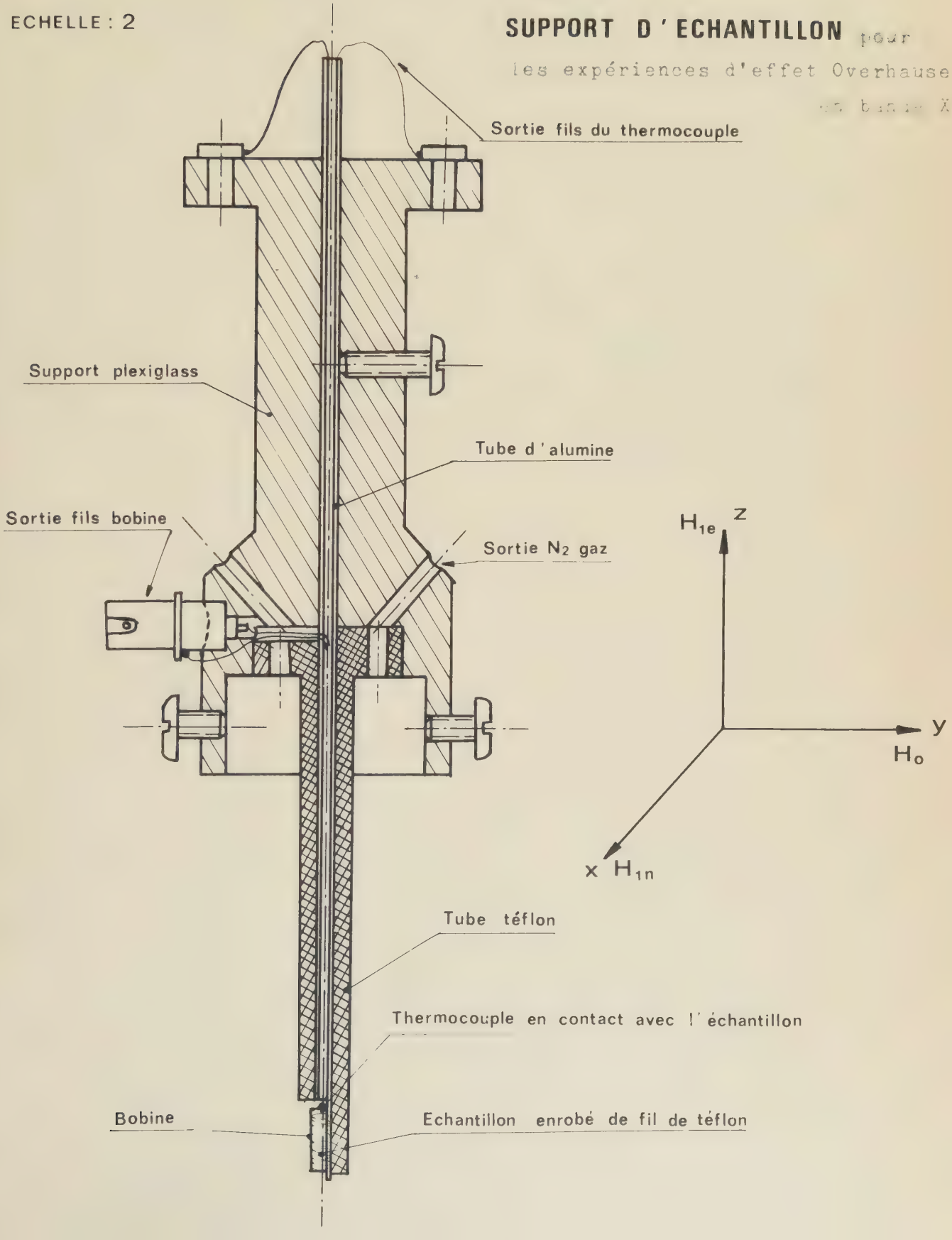
2. SPECTROMETRE A FREQUENCE VARIABLE 2-4 GHz

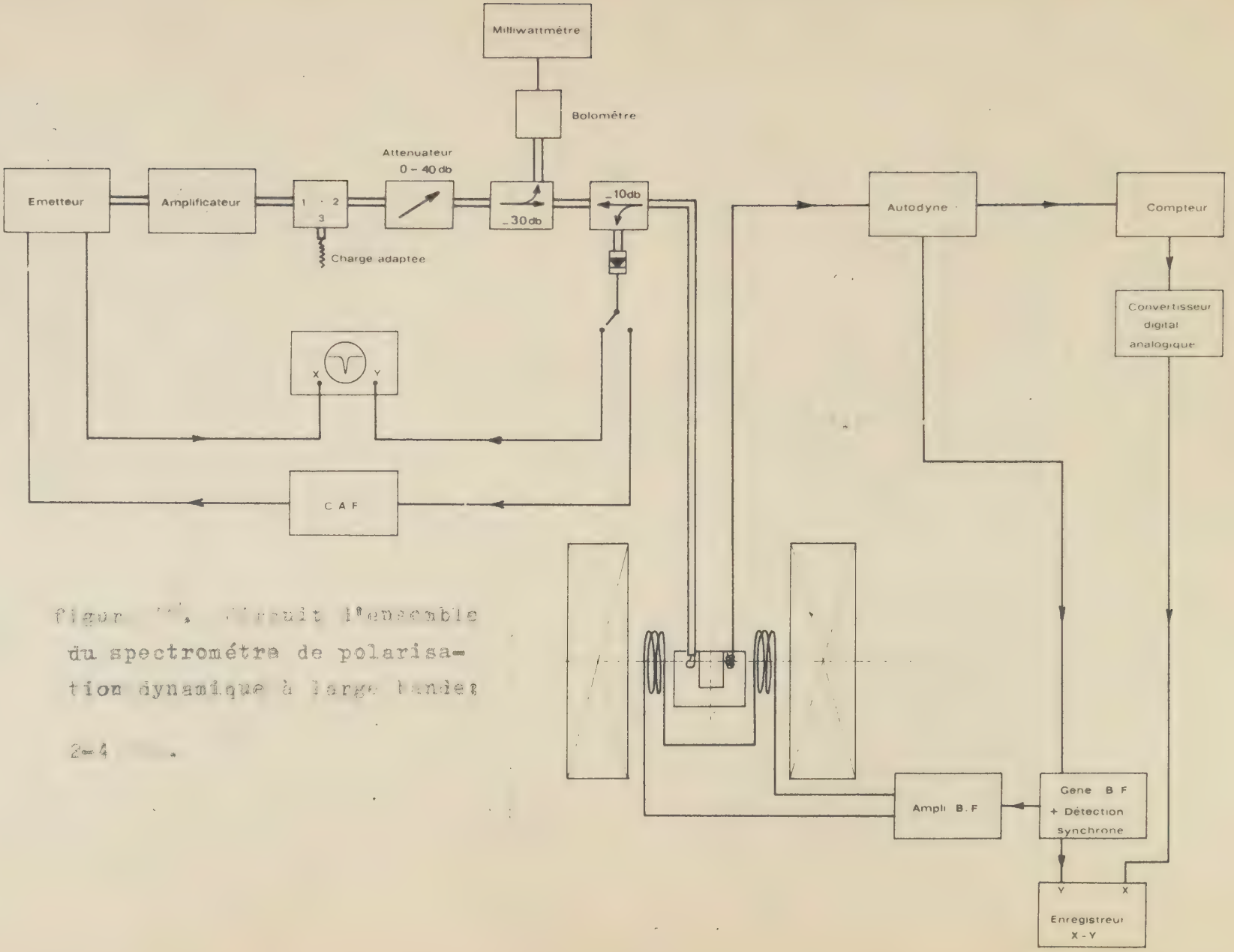
Pour les mesures d'effet Overhauser à fréquence de résonance électronique de 3 GHz, nous nous sommes servis du spectromètre de polarisation dyhamique à large bande réalisé par H. JOUVE (14). Le circuit d'ensemble est montré sur la figure 10 de manière schématique. On peut se reporter au deuxième chapitre de la thèse de Jouve pour la description de cet appareil. Nous nous limiterons à donner ici l'information concernant le montage de l'échantillon, et le système de température variable, construit à l'intension de nos expériences.

La cavité est, cette fois-ci, une cavité ré-entrante, dont on peut faire varier la fréquence caractéristique de résonance entre 2 et 4 GHz, au moyen d'un piston mobile. Le couplage de la cavité ainsi que sa fréquence de résonance sont réglés de l'extérieur. Pour notre expérience, nous nous sommes placés à une fréquence de résonance de 3 GHz.

figure 9.

SUPPORT D'ECHANTILLON pour les expériences d'effet Overhauser en bande X.





figur [illegible], Circuit d'ensemble du spectromètre de polarisation dynamique à large bande

2-4 [illegible].

2.1. Montage de l'échantillon

L'échantillon est monté au bout d'une tige d'alumine. La bobine de résonance nucléaire est constituée de 50 spires de 3 mm de diamètre. Elle est enroulée sur un tube mince de téflon fixé à la cavité. Le porte-échantillon s'introduit dans ce tube de téflon jusqu'à ce que l'échantillon soit entièrement compris à l'intérieur de la bobine. Nous avons placé un thermocouple en contact direct avec l'échantillon. Avec ce dispositif, on peut faire varier l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique H_o. L'échantillon est placé dans la partie supérieure latérale de la cavité, où se trouve le champ magnétique H_{1e} le plus fort. Les champs magnétiques H_{1n} et H_{1e} sont normaux entre eux, de manière à éviter tout effet d'écran dans la cavité. Le montage de l'échantillon est représenté sur la figure 11.

2.2. Température variable

Le système de température variable est montré sur la figure 12. Il comporte une partie destinée à faire parvenir l'azote refroidi jusqu'au niveau de l'échantillon. L'azote gazeux circule dans un tube en serpentin de cuivre, plongé dans l'azote liquide contenu dans un dewar. L'azote gazeux refroidi passe par un tube de transfert métallique composé de deux tubes coaxiaux. Le gaz refroidi circule dans le tube intérieur, tandis qu'on a fait le vide entre ce tube et le tube extérieur, afin de réduire les pertes thermiques. Avec un tel système nous avons pu obtenir au niveau de l'échantillon, des températures très proches à celle de l'azote liquide. A la sortie du tube de transfert, le gaz froid passe au contact d'une résistance chauffante. Le courant dans la résistance chauffante est régulé par une boucle d'asservissement de manière à ce que la température au niveau du thermocouple de contrôle soit égale à la température affichée. Le thermocouple de contrôle (Cu/Constantan) était directement fixé sur l'échantillon lui-même. Nous avons étalonné la température

de l'échantillon, lue sur un galvanomètre en fonction de la température affichée sur l'instrument de mesure de l'unité de contrôle. L'accord entre la température affichée et la température réelle est très bon (~ 1°K).

3. APPAREILLAGE DE MESURE DES TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE ET METHODE DE LA MESURE

3.1. L'appareillage

Le circuit d'ensemble pour la mesure de temps de relaxation nucléaire T_{1n} est représenté sur la figure 13. Il comporte (en plus de l'électro-aimant et de son alimentation) :

- une partie émettrice
- un étage de détection
- un système de température variable

L'émetteur comprend :

1) Un oscillateur radiofréquence, piloté par quartz, produisant un train d'ondes continu
2) Un générateur de pulses avec son unité de programme permettant de régler la durée des pulses, l'écart temporel entre eux, et l'intervalle de déclenchement des séquences de pulses.

Chaque pulse agit en ouvrant une porte qui permet au train d'ondes radiofréquence de passer uniquement pendant la durée du pulse. Le résultat de ce "produit" onde-pulse est un pulse radiofréquence ; c'est-à-dire, un train d'ondes radiofréquences limité par le pulse. Les pulses radiofréquences passent par un amplificateur de puissance avant d'arriver à la bobine émettrice, où se crée le champ magnétique H_{1n} pour la résonance nucléaire.

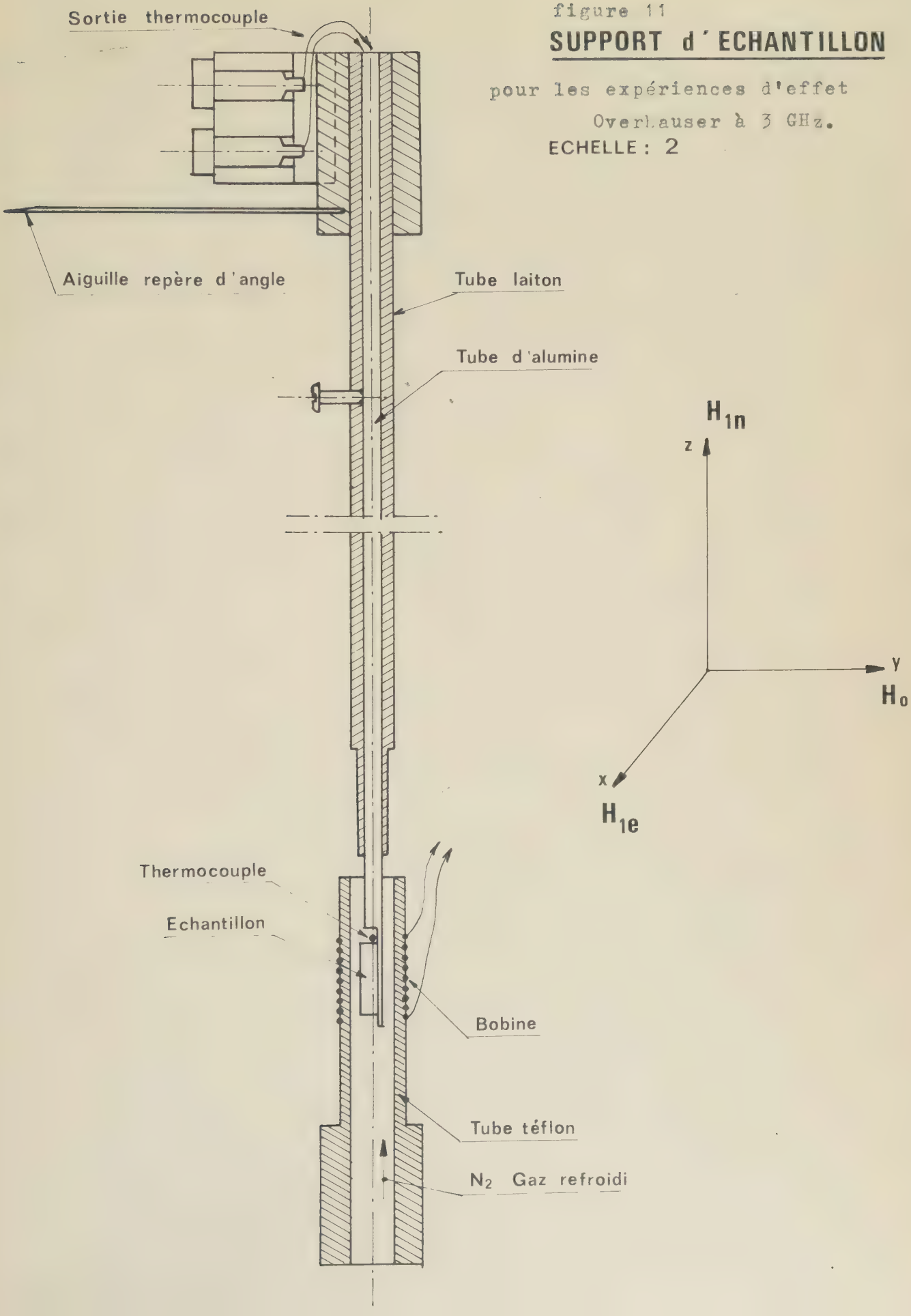
L'étage de détection comprend :

figure 11

SUPPORT d'ECHANTILLON

pour les expériences d'effet Overhauser à 3 GHz.

ECHELLE : 2



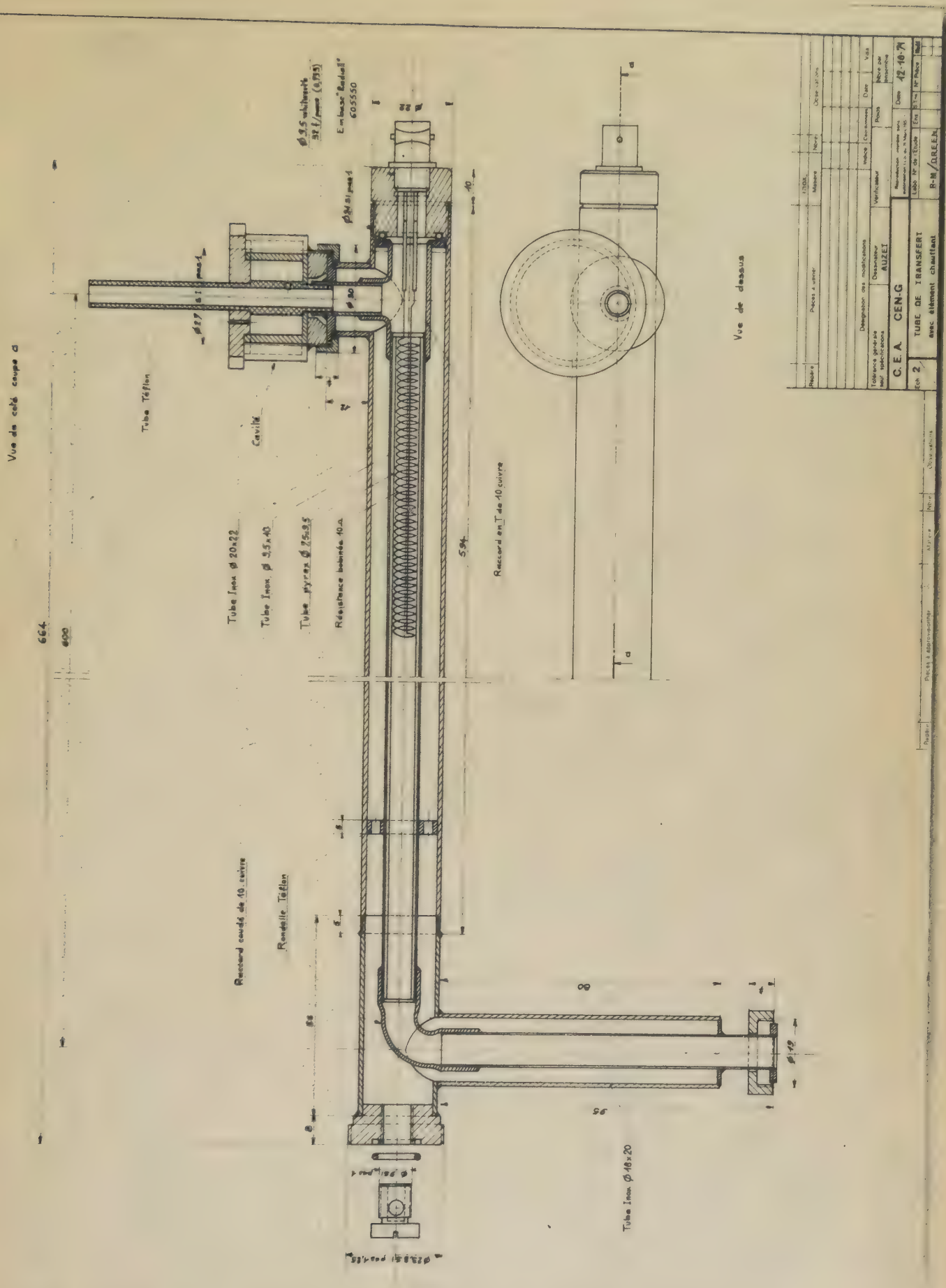


figure 12. Système à température variable. Tube de transfert avec élement chauffant.

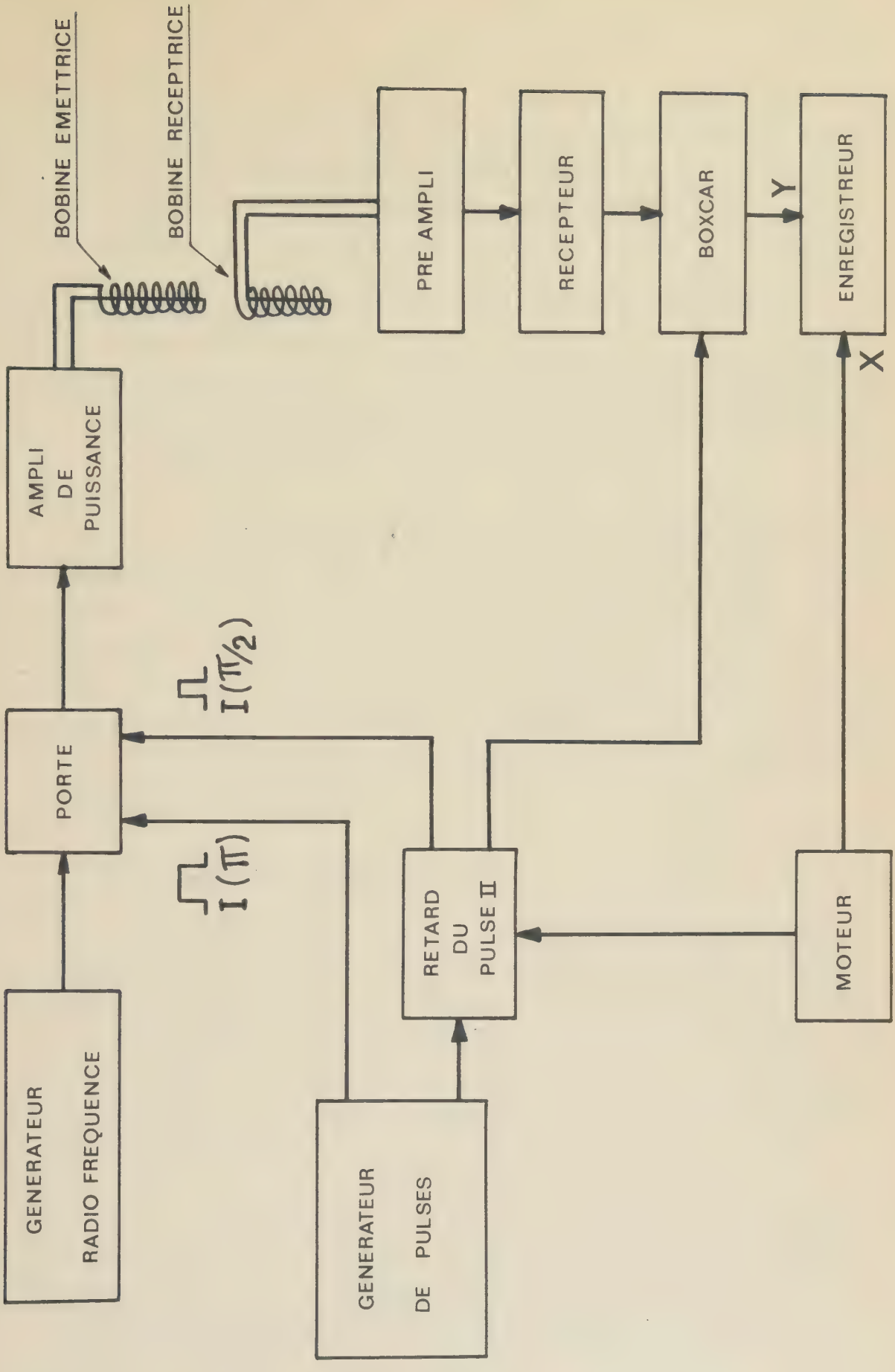


figure 13. Circuit d'ensemble du spectromètre de relaxation nuclèaire.

1) La bobine de détection du signal de résonance nucléaire. Elle ext coaxiale à la bobine émettrice. Les champs magnétiques des deux bobines sont normaux au champ magnétique directeur H_o.

2) L'étage d'amplification, inclu dans l'appareil de relaxation BRUKER.

3) Un boxcar, servant à améliorer le rapport signal/bruit de la mesure, et permettant l'enregistrement graphique de signaux transitoires.

Les deux bobines (émettrice et réceptrice) se trouvent placées dans une tête de mesure. Cette tête est adaptée pour des expériences à température variable. Le système de température variable comporte une unité de régulation de température modèle BRUKER B-ST 100/700. Cet appareillage nous permettra de prendre des mesures de temps de relaxation entre la température de l'azote liquide et la température ambiante.

3.2. Méthode de mesure

Pour mesurer T_{1n} nous utilisons une séquence d'impulsions $(\pi, \pi/2)$. Nous supposerons que cette séquence est déclenchée sur l'échantillon longtemps après l'application du champ magnétique directeur H_o, de manière à ce que l'équilibre thermodynamique soit établi, et que l'aimantation totale M(0) du système de spins nucléaires soit orientée suivant la direction de H_o.

Le premier pulse π, fait tourner M(0) de 180 degrés autour d'un axe normal à H_o. Tout de suite après, l'aimantation amorce un retour à la position initiale, ce qui constitue le phénomène de relaxation. Nous appliquons un pulse $\frac{\pi}{2}$ après un temps τ après avoir appliqué le pulse π. Ainsi, l'aimantation à l'instant τ : $M(\tau)$ est placée dans le plan de détection.

Nous pouvons ainsi mesurer l'amplitude de l'aimantation n nucléaire en fonction de l'écart temporel entre les deux pulses π et $\pi/2$. Dans la figure 14, nous présentons graphiquement le comportement de l'aimantation nucléaire sous l'action du champ H_o et des pulses. Entre deux séquences de pulses, il faut attendre que les spins aient relaxé complètement. Nous avons pris comme intervalle de déclenchement des séquences des impulsions un temps de l'ordre de 5 fois le temps de relaxation T_{1n}.

D'après la méthode décrite, on obtient une courbe de l'aimantation nucléaire qui est une fonction exponentielle de l'écart de temps τ entre les pulses π et $\pi/2$:

$$M(\tau) = M_o(1-2e^{-\tau/T_{1n}}) \qquad (40)$$

Pour l'obtention de la valeur d'équilibre M_o, nous supprimons le premier pulse de la séquence, ce qui est équivalent à mettre un retard infini entre les deux pulses.

Un enregistrement typique obtenu par la méthode décrite est montré dans la figure 15. Il s'agit là du spectre de relaxation du $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3 AsCH_3)^+$ à température ambiante et à fréquence de Larmor de 15 MHz. Toutes nos mesures de T_{1n} ont été prises sur un échantillon en poudre. De l'équation (40) on tire :

$$-\tau/T_{1n} = \text{Log}\left\{\frac{M_o - M(\tau)}{2\,M_o}\right\} \qquad (41)$$

En portant donc sur un papier semi-log $\left[M_o - M(\tau)\right]/2M_o$ en fonction de l'intervalle τ entre les deux pulses de π et $\pi/2$, on doit obtenir une droite dont la pente est $1/T_{1n}$.

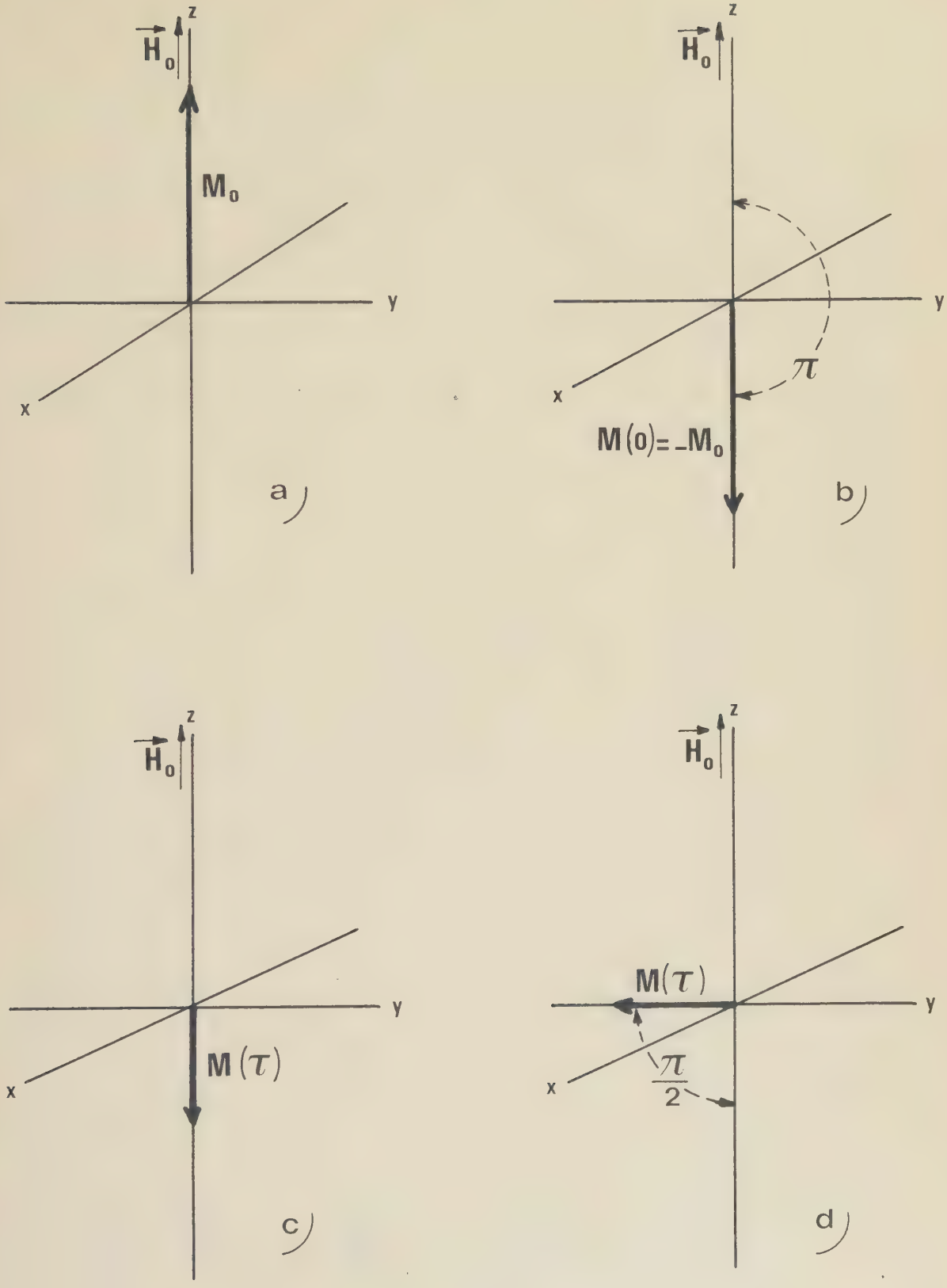


figure 14. Comportement de l'aimantation nuclèaire sous l'action du champ extérieur H_o et des pulses π et $\pi/2$.

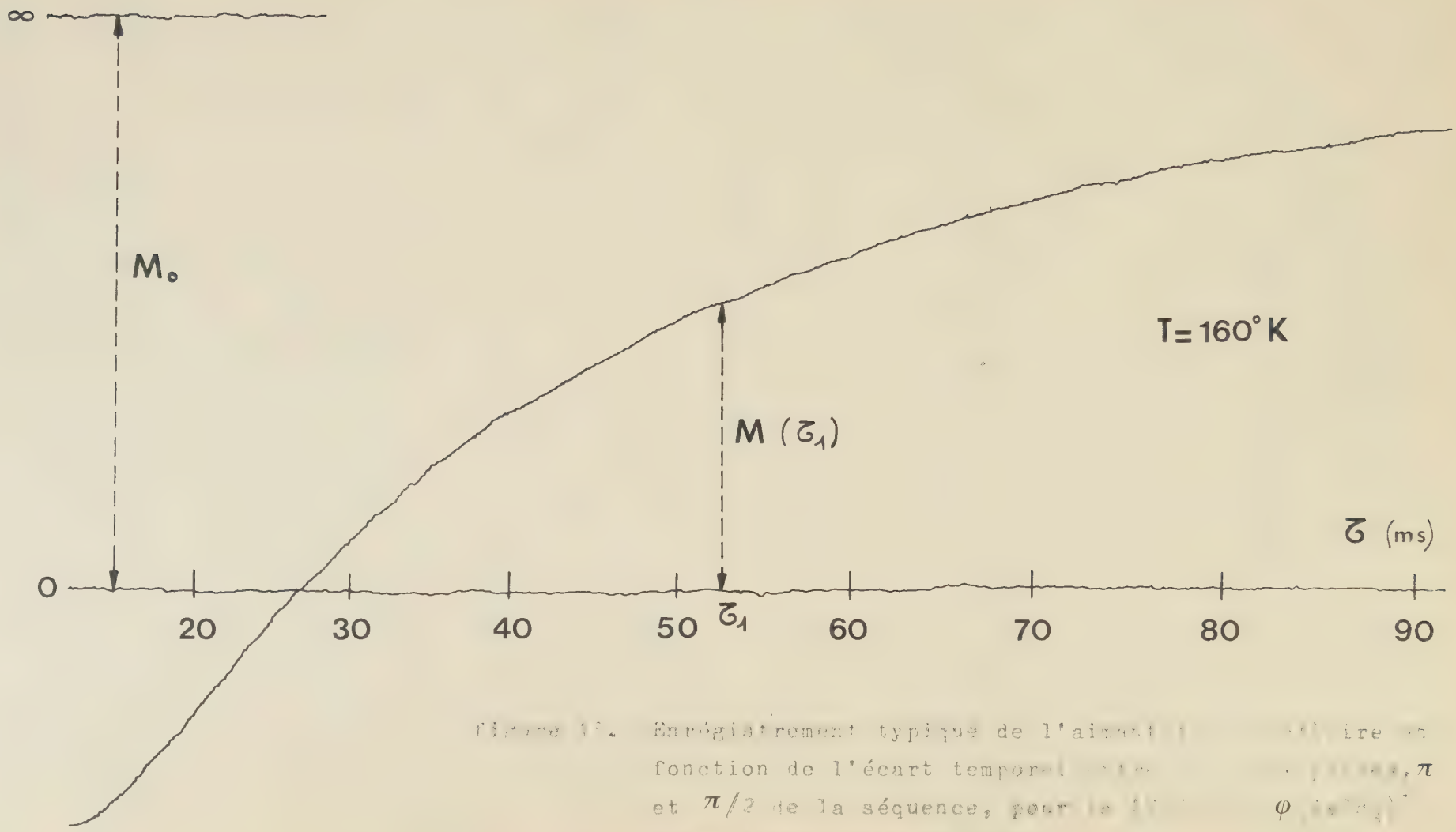


Figure 15. Enregistrement typique de l'aimantation [illegible] en fonction de l'écart temporel entre les impulsions π et $\pi/2$ de la séquence, pour le [illegible] φ [illegible] à la température de 160°K.

CHAPITRE 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est consacré à la présentation de nos résultats de mesures sur le $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3AsCH_3)^+$. Ils concernent d'une part l'augmentation de la polarisation nucléaire par effet Overhauser, et d'autre part le temps de relaxation nucléaire.

1. EFFET OVERHAUSER SUR LE $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3AsCH_3)^+$ à 3 cm

1.1. Résultats qualitatifs

En premier lieu nous nous sommes appliqués à un sondage qualitatif de l'intensité de l'effet Overhauser en fonction du champ magnétique extérieur appliqué. Pour ce faire, nous avons pris des mesures de la polarisation nucléaire quand nous envoyons une puissance de 100 mW sur la cavité hyperfréquence, en nous plaçant à une température fixe. Des spectres RMN obtenus sous ces conditions ont été pris pour des valeurs du champ magnétique extérieur H_o de quelques 110 gauss de chaque côté du champ correspondant à la résonance électronique à température ambiante ($= \omega_e/\gamma_e$). Les deux raies du triplet du spectre RPE de l'échantillon à basses températures se trouvent à l'intérieur de cette zone de 220 gauss. Nous montrons sur la figure 16 les résultats des mesures prises sous les conditions dites, en fonction du champ extérieur exprimé en unités de fréquence nucléaire. Pour cette séquence de figures, nous remarquons les caractéristiques suivantes :

1) L'effet Overhauser est toujours positif. Ceci traduit le fait que le couplage entre les spins électronique et nucléaire est prédominamment scalaire. En effet, dans l'équation (32) nous voyons que pour que ρ soit positif, il est nécessaire que la différence $(K_{3-} - K_{3+})$ soit toujours positive. Or, K_{3+} contient les termes de couplage purement dipolaires (équation 25), tandis que K_{3-} contient des termes de couplage scalaires et dipolaires.

2) Un seul pic d'effet Overhauser pour les hautes températures ($T \geqslant -80°C$). Il est à signaler que Gotz, Schulze et Wener[20] avaient également observé un tel effet Overhauser sur le $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3 AsCH_3)^+$. Ils avaient néanmoins travaillé uniquement à température ambiante et sur un échantillon en poudre.

3) Deux pics d'effet Overhauser pour les basses températures ($T < -80°C$). C'est la première fois que l'effet Overhauser est observé à des températures où la structure fine du spectre RPE est résolue. Les maximums du rapport P/P_o pour les différentes températures correspondent au pompage de puissances micro-ondes sur les centres des raies RPE.

4) Grande variation de l'amplitude de la polarisation nucléaire suivant la température, c'est-à-dire, suivant la population des états triplet excités. La polarisation nucléaire atteint son amplitude maximale à 230°K approximativement, comme nous le verrons plus précisément dans nos résultats quantitatifs.

5) Effet solide à basses températures. Nous remarquons une nette variation de la polarisation nucléaire autour de ω_n = 14,5 MHz (fréquence de Larmor nucléaire dans le champ H_o). Cette variation montre un maximum positif d'un côté de ω_n et un maximum négatif de l'autre côté. La

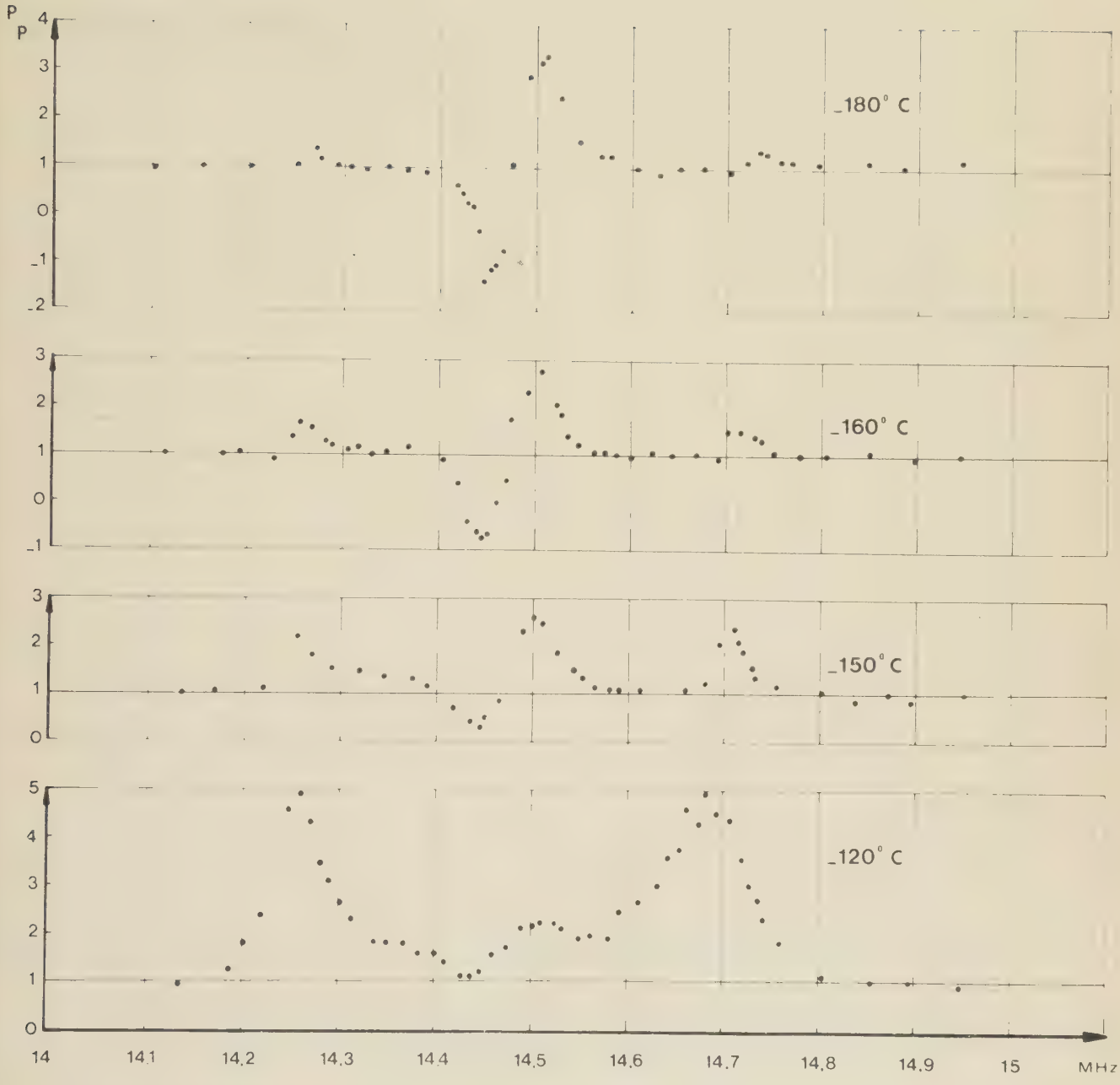
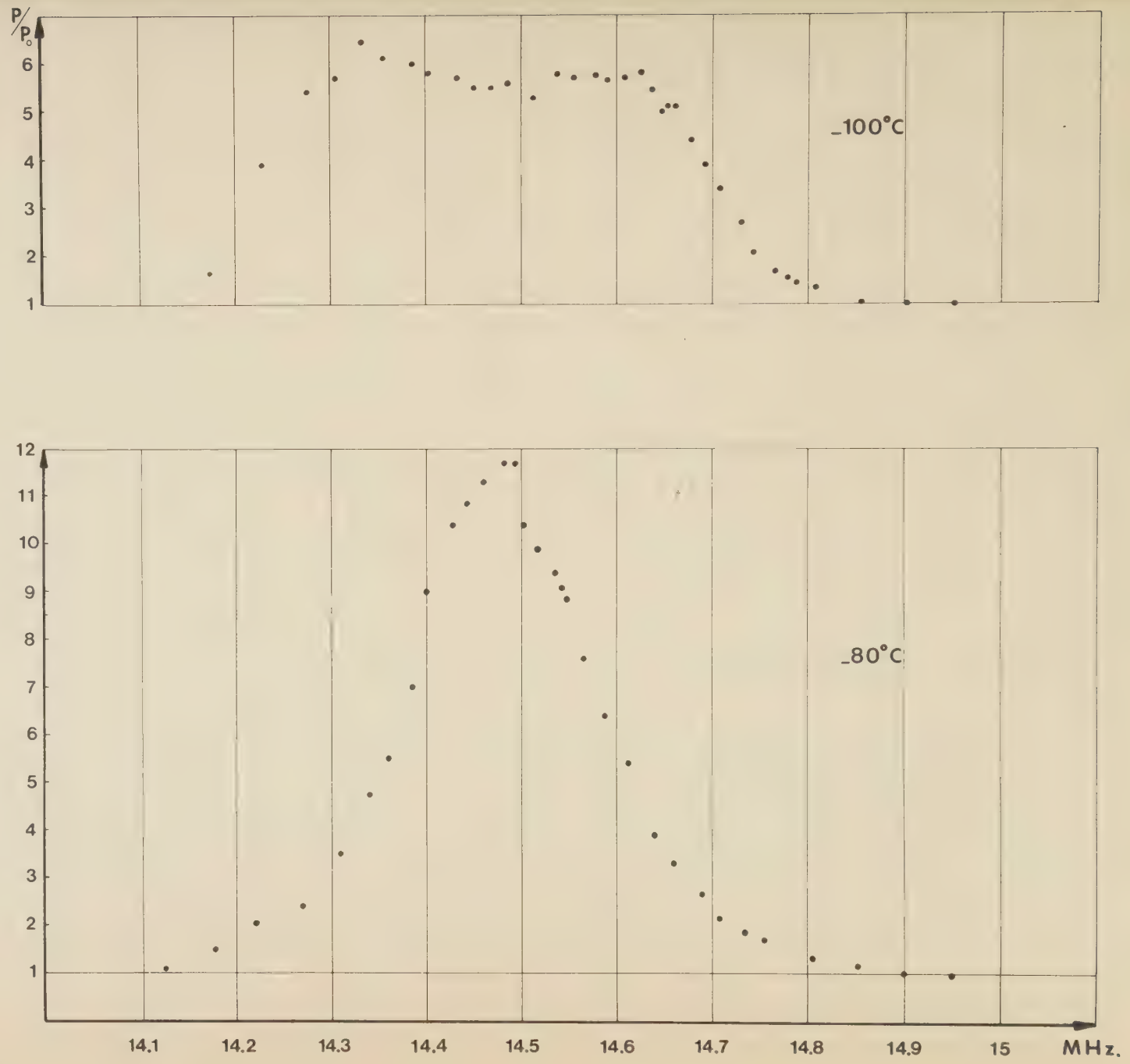


figure 1. Mesures de l'effet Overhauser sur le $(TCNQ)_2^-$ $(\varphi_3 AsCH_3)^+$ en fonction du champ magnétique extérieur H_0, exprimé en unités de fréquence par rapport à la résonance. Les mesures ont été prises aux températures: -180°C, -160°C, -150°C, -140°C, -130°C, -120°C, +27°C.

figure 16.


P/P₀
6
5
4
3
2
1
-100°C
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
-80°C
14.1
14.2
14.3
14.4
14.5
14.6
14.7
14.8
14.9
15
MHz.

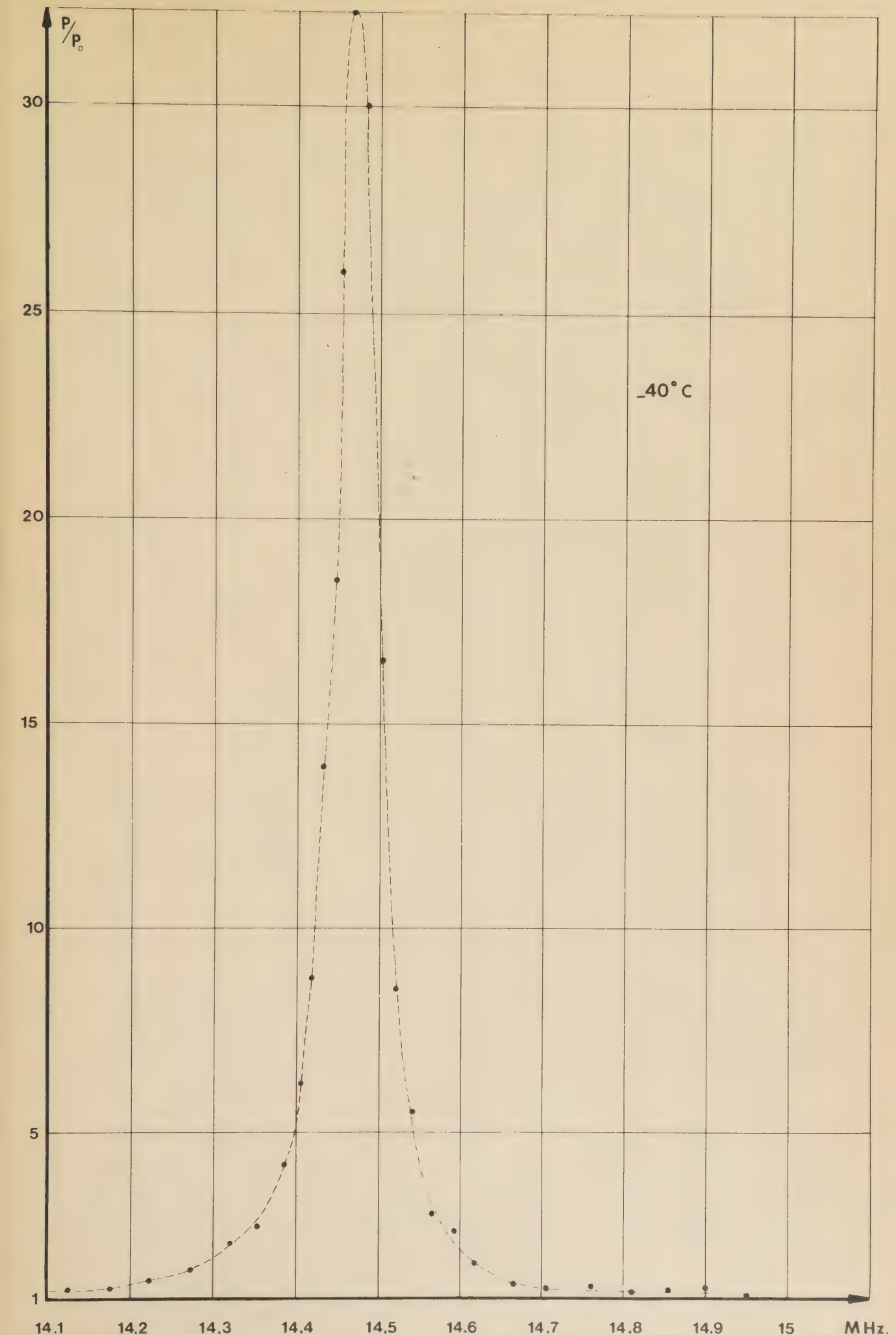

P/P₀
30
25
20
15
10
5
1
-40° C
14.1
14.2
14.3
14.4
14.5
14.6
14.7
14.8
14.9
15
MHz.

figure 16

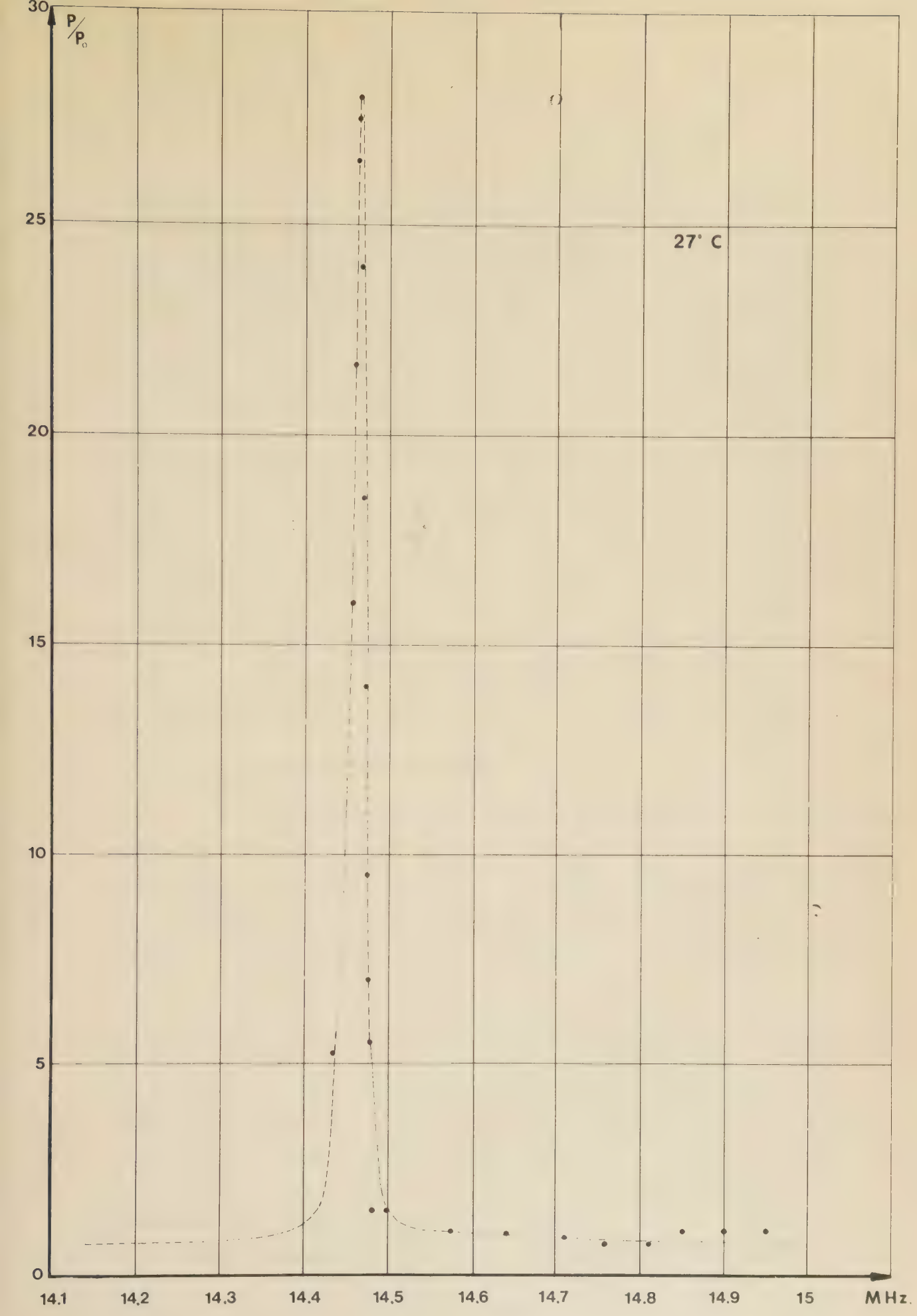

P/P₀
30
25
20
15
10
5
0
27° C
14.1
14.2
14.3
14.4
14.5
14.6
14.7
14.8
14.9
15
MHz.

figure 16.

distance entre ces deux maximums est de l'ordre de deux fois la fréquence de Larmor nucléaire. De plus, cette variation de la polarisation diminue lorsque la température s'élève, devenant presque nulle à - 120°C. Il s'agit selon toute vraisemblance d'un "effet solide". Un effet solide est un effet de polarisation nucléaire au moyen de spins électroniques fixes dans l'espace. Nous ne pouvons pas associer cet effet aux spins électroniques des molécules de $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$. En effet, la population des états paramagnétiques triplet dans ce composé augmente avec la température alors que l'effet solide observé diminue avec la température. Nous concluons qu'il s'agit d'un effet solide dû aux impuretés paramagnétiques fixes, présentes dans le réseau cristallin du $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$. La présence de telles impuretés (ou défauts) paramagnétiques est, d'ailleurs confirmée par l'observation d'une raie au centre du spectre RPE, qui suit la loi de Curie et se superpose au spectre des triplets excités.

1.2. Résultats quantitatifs

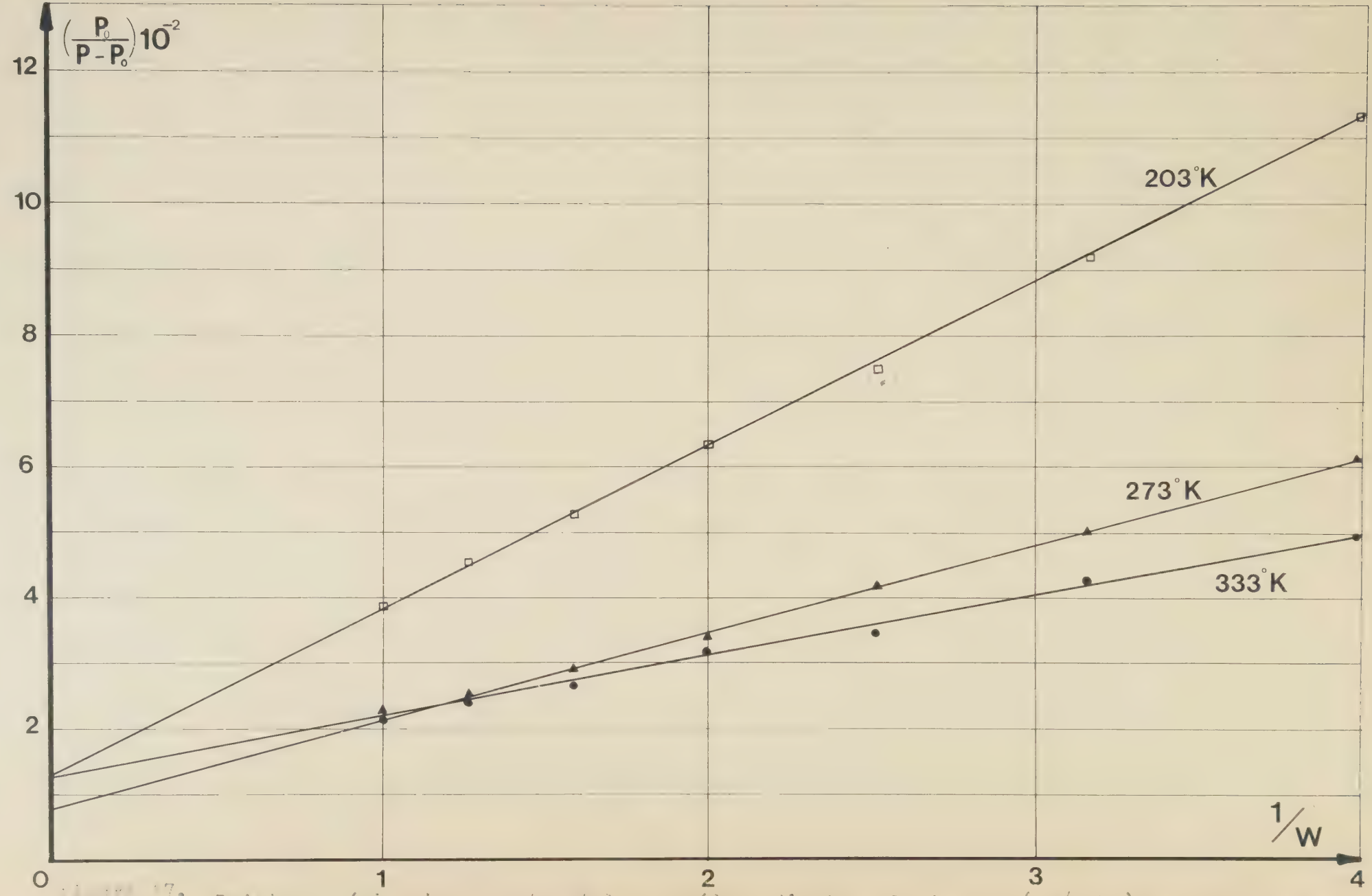
Nous avons ensuite cherché à obtenir les valeurs maximales de l'augmentation de la polarisation nucléaire par efffet Overhauser pour une saturation complète du phénomène. Pour ce faire, nous n'avons pas branché l'amplificateur à T.P.O., mais utilisé la méthode d'extrapolation que nous exposons ci-dessous.

En mettant l'échantillon à une température fixe, nous le plaçons dans un champ magnétique extérieur correspondant à un maximum de polarisation nucléaire (voir la figure 16). A ce champ nous mesurons l'amplitude de la polarisation nucléaire pour différentes valeurs de la puissance W envoyée dans la cavité (puissances comprises entre 125 et 500 mW). L'augmentation de la polarisation nucléaire $\rho = (P - P_o)/P_o$, est une fonction de la puissance W envoyée sur la raie électronique, de la forme :

$$\rho \propto W/(1 + aW) \qquad (42)$$

Nous portons ainsi, sur un graphique, la valeur $P_o/(P - P_o)$ en fonction de l'inverse de la puissance $1/W=q$, et nous devrions obtenir une droite. En extrapolant la droite jusqu'à $q = 0$ nous aurons la valeur de la polarisation nucléaire pour une saturation complète de la raie électronique. La précision des mesures par cette méthode sera d'autant meilleure que nous serons plus près de la saturation complète aux puissances micro-onde employées. Sur la figure 17 nous présentons les résultats de cette procédure pour les températures suivantes : 333°K, 273°K, 203°K.

Nous avons accompli l'exprérience pour une série de valeurs de la température comprises entre 100°K et 340°K et nous avons obtenu les résultats que nous présentons sur la figure 18. Il faut noter que dans les mesures aux basses températures, où la structure fine est résolue nous n'avons saturé qu'une des deux raies. Pour obtenir la polarisation P/P_o totale dans ce domaine, il faut doubler la valeur obtenue pour la saturation d'une seule des raies. Nous avons vérifié la validité de cette méthode de la manière suivante : la valeur de P/P_o a été mesurée pour une orientation du cristal pour laquelle les deux raies de la structure fine sont superposées, soit, pour l'orientation θ_2 dans la figure 5. Pour cette orientation du cristal, nous avons effectivement trouvé une valeur de l'augmentation du signal nucléaire double de celle obtenue en pompant sur une seule des raies. De telles mesures n'ont été accomplies que pour des températures pour lesquelles la structure fine est résolue. Nous reviendrons sur ce sujet dans le chapitre suivant.



Points expérimentaux montrant la procédure d'extrapolation de $(P_o/P-P_o)$ en fonction de l'inverse de la puissance (1/W) pour les températures: 333°K, 273°K, 203°K

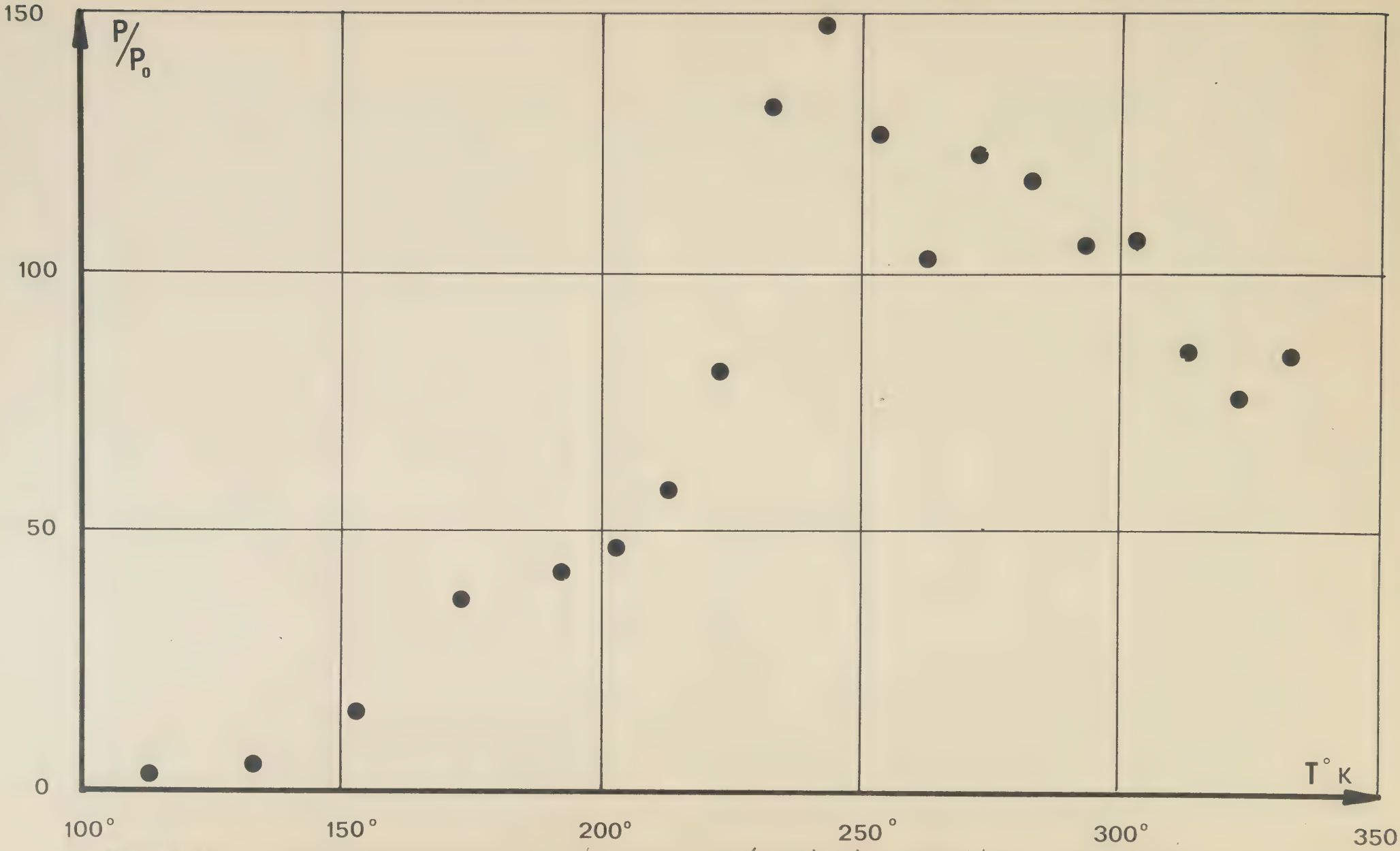


figure 18. Points experimentaux de P/P_o, pour le $(TCNQ)_2^-$ $(\varphi_3 AsCH_3)^+$ à la saturation, en fonction de la température, pour l'orientation θ_1 du cristal. (L'écart entre les deux raies du triplet est maximum, cf. figure 5). ω_e = 9,6 GHz.

2. EFFET OVERHAUSER SUR LE $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ A 3 GHz

Nous avons changé la fréquence de résonance électronique pour nous placer, cette fois-ci, à 3 GHz, ce qui correspond à une fréquence de résonance nucléaire de 4,6 MHz approximativement. Les mesures doivent alors procurer un deuxième point de la fonction $\phi(\omega_e)$ (cf. l'équation 35 du chapitre 2). Nous avons porté sur le graphique de la figure 19 les résultats des mesures de la polarisation nucléaire en fonction de la température. Ils montrent une grande différence d'intensité avec ceux que nous avons pris à 9,6 GHz. (figure 18). Mais, dans leur forme, les deux courbes montrent une similarité. Elles présentent, toutes deux, un maximum de polarisation nucléaire à une température de 230°K approximativement. Sur la figure 19, les valeurs indiquées par des ronds et des carrés correspondent respectivement aux valeurs du rapport P/P_o pour les orientations θ_1 et θ_2 du cristal (figure 5).

3. TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE SPIN RESEAU

Les mesures des temps de relaxation nucléaire spin-réseau ont été effectuées sur un échantillon de $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3AsCH_3)^+$ en poudre, dans la gamme de températures comprise entre 100°K et 350°K. Nous avons travaillé à des fréquences de Larmor nucléaire de 15 MHz et de 34 MHz. Pour ces deux fréquences nous avons obtenu très sensiblement le même résultat. Sur la figure [20] nous montrons le résultat de nos mesures à 34 MHz. Nous remarquons que le temps de relaxation varie rapidement avec la température entre 100°K et 140°K. A partir de 140°K le temps de relaxation est presque constant, malgré l'augmentation de la population des états paramagnétiques triplet.

Dans un premier essai, nous avons enregistré $M(\tau)$ (équation 40) à l'aide d'un boxcar. Il s'est cependant avéré préférable de prendre les mesures de T_{1n} à l'aide d'une méthode énoncée par Carr et Purcell[19]. Cette méthode consiste à chercher

la valeur de τ_{nul} pour laquelle $M(\tau_{nul}) = 0$. T_{1n} est alors tiré de la relation :

$$\tau_{nul} = T_{1n} \text{ Ln } 2 \qquad (43)$$

L'application de cette méthode s'imposait parce que le temps de relaxation croît rapidement à basses températures. Pour une telle situation l'enregistrement de $M(\tau)$ en fonction de τ demanderait que l'écart de temps entre les deux pulses de la séquence soit très grand, et que l'intervalle de déclenchement des séquences des impulsions soit encore plus grand. Or, sur un temps aussi long, on est confronté à la dérive du boxcar, et l'aimantation $M(\tau)$ ne peut plus être obtenue avec suffisamment de précision. G. Nyberg, D.B. Chesnut et B. Crist[18] ont également mesuré T_{1n} sur le $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$. Ils ont utilisé la même méthode mais ont opéré sur un échantillon monocristallin et à fréquence de Larmor de 38 MHz. Ils ont obtenu des résultats semblables aux notres pour la gamme 250°K-350°K, mais différents pour des températures plus basses.

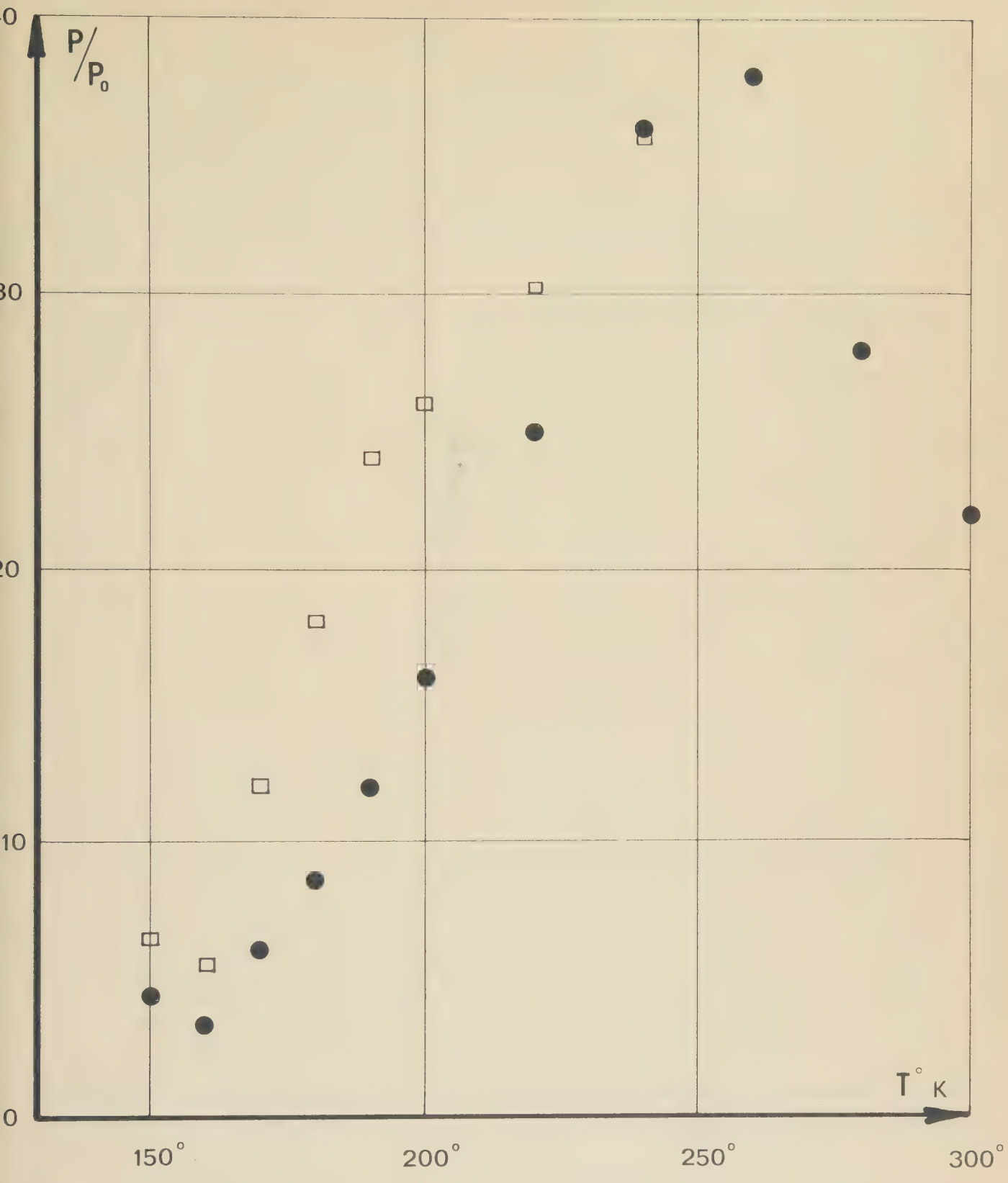
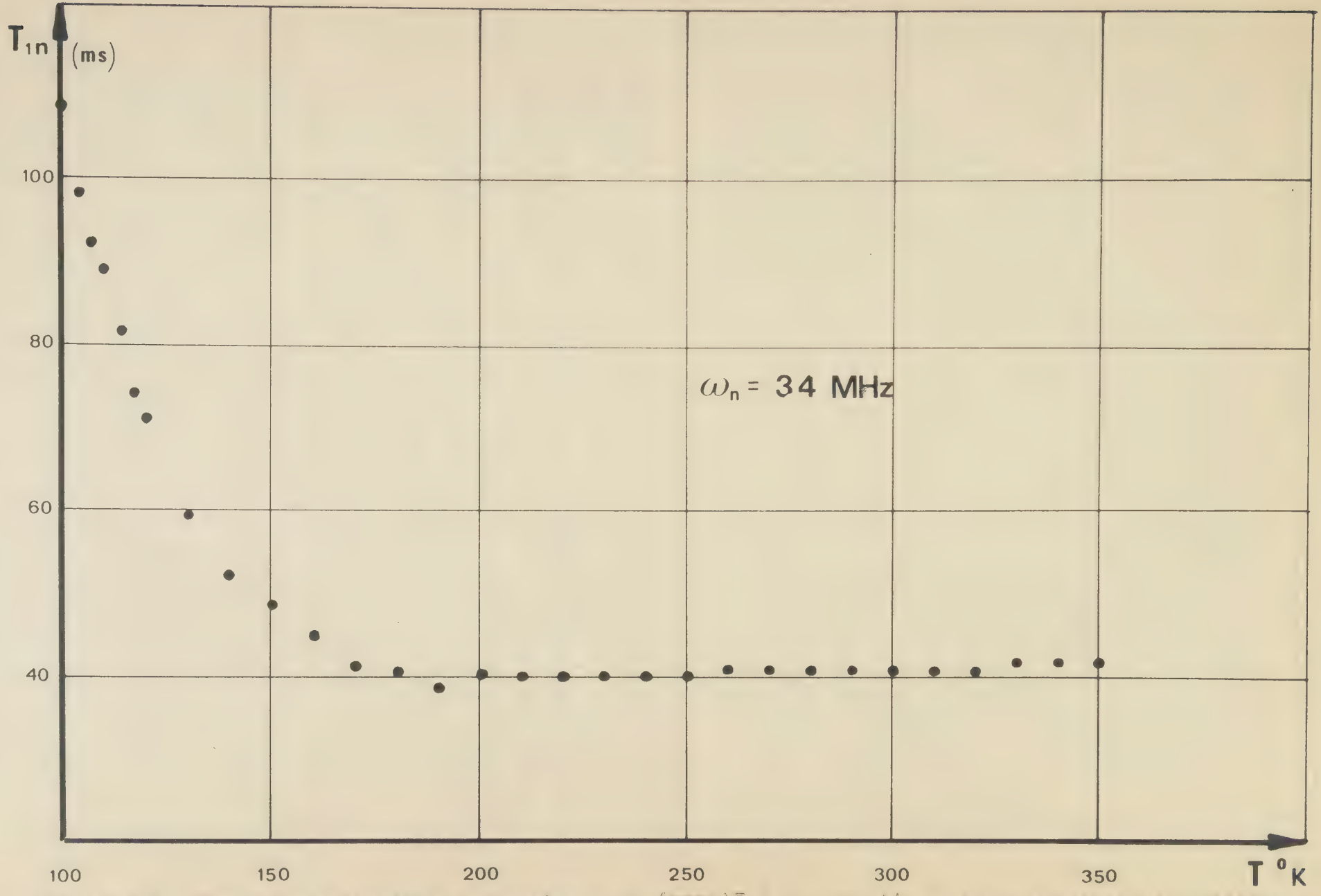


Figure 19. Points expérimentaux de P/P_o pour le $(TCNQ)_2^-$ $(\phi_3 AsCH_3)^+$ à la saturation, en fonction de la température, pour ω_e = 3 GHz. Les ronds correspondent à l'orientation θ_1 du cristal. Les carrés correspondent à l'orientation θ_2 (les deux raies du triplet sont superposées, cf.fig.5).


T_{1n} (ms)
100
80
60
40
ω_n = 34 MHz
100
150
200
250
300
350
T °K

CHAPITRE 5

DISCUSSION DES RESULTATS

L'effet Overhauser que nous avons observé sur le sel $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ prouve que les interactions entre les spins électroniques et les spins nucléaires sont de caractère dynamique. Nous pouvons dire que le "mouvement" des spins électroniques possède des composantes spectrales à la fréquence de Larmor électronique, c'est-à-dire à $9,6 \times 10^9$ et à 3×10^9Hz pour les deux expériences que nous avons réalisées.

A partir de l'intensité de l'effet Overhauser et du temps de relaxation nucléaire, il serait possible de déterminer les valeurs de la densité spectrale du mouvement à ω_e et ω_n si l'on connaissait les couplages hyperfins des protons dans l'échantillon étudié. Ces couplage ne sont pas connus. Rappelons qu'il y a 26 protons par super-molécule. Il faudrait donc connaître les 26 tenseurs de couplage pour effectuer une étude véritablement quantitative. Nous savons cependant comment varient la polarisation dynamique et le temps de relaxation nucléaire avec la température. Nous pouvons donc espérer atteindre, sinon les valeurs absolues des densités spectrales, du moins leur loi de variation avec la température. Nous nous proposons de discuter l'intensité de l'effet Overhauser et sa dépendance en fonction de la température.

Au paravant rappelons brièvement les résultats expérimentaux dont nous devons rendre compte.

a) l'augmentation du signal de résonance nucléaire par effet Overhauser est positive

b) elle dépend de la température et présente un maximum vers 230°K

c) l'effet Overhauser à température égale est environ trois fois plus intense en bande X(ω_e = 9,6 GHz) qu'à 3 GHz

d) le temps de relaxation nucléaire est indépendant de la température lorsque l'on refroidit jusqu'à 140°K. Au-dessous il s'allonge très rapidement lorsque la température décroît

e) il n'a pas été constaté la dépendance de T_{1n} en fonction de ω_n

La théorie de la relaxation nucléaire et de la polarisation dynamique dérivée du modèle des réservoirs et exposée au chapitre 2, s'applique au cas des interactions d'échange. Dans le cas des excitons la formulation doit être un peu modifiée.

Nous discuterons également le fait qu'à basse température, lorsque la structure fine est résolue, une seule des deux raies électroniques est saturée dans une expérience de polarisation dynamique. Par suite, l'effet Overhauser n'est pas complet. La polarisation nucléaire obtenue dépend de la cross-relaxation entre les deux raies électroniques.

1. EFFET OVERHAUSER ET RELAXATION NUCLEAIRE EN PRESENCE D'ETATS TRIPLETS EXCITONS

A priori, deux cas extrêmes sont à considérer, suivant que la concentration relative des excitons est très faible ($c \ll 1$) ou proche de l'unité ($c \lesssim 1$). Dans le cas des faibles concentrations seul le déplacement des excitons va provoquer une modulation des interactions entre spins électroniques et spins nucléaires. Par contre, dans le cas des fortes concentrations, si un exciton "saute" d'un site au site voisin,

il a des fortes chances de rencontrer un autre exciton. Il ne s'agit donc plus du mouvement d'excitons isolés, mais de collisions exciton-exciton. On retrouve le phénomène d'échange. Dans le cas général, c'est-à-dire, à des concentrations - donc à des températures - intermédiaires, les deux processus interviennent simultanément. L'Hamiltonien général à considérer est le suivant :

$$\mathcal{H} = Z_e + Z_n + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_{en} \qquad (44)$$

où Z_e, Z_n et $\mathcal{H}_{en}$ ont déjà été définis au chapitre 2. $\mathcal{H}_e$ est l'énergie des excitons :

$$\mathcal{H}_e = \dot{J} \sum_n t_n^+ t_n \qquad (45)$$

$\mathcal{H}_m$ est l'hamiltonien du "mouvement effectif" :

$$\mathcal{H}_m = -\frac{1}{4} J'_{eff} \sum_n (t_n^+ t_{n+1} + t_{n+1}^+ t_n) \qquad (46)$$

où J'_{eff} est "l'interaction effective" entre deux sites adjacents, tenant compte des interactions exciton-phonon[21].

. $\mathcal{H}_E$ est l'hamiltonien d'échange :

$$\mathcal{H}_E = -\frac{\dot{J}'}{4} \sum_n \bar{S}_n . \bar{S}_{n+1} \qquad (47)$$

S_n est le spin du site n, c'est-à-dire, soit 1, soit 0 suivant qu'il y a, ou non, un exciton sur le site n.

Traiter ce problème suivant le formalisme du réseau de réservoirs[13] consisterait à attribuer des réservoirs thermiques aux différents thermes : Z_e, Z_n, $\mathcal{H}_e$, $\mathcal{H}_m$ et $\mathcal{H}_E$, et à décomposer $\mathcal{H}_{en}$ en "couplages élémentaires" qui connectent les différents réservoirs. Cependant, une difficulté surgit du fait que $\mathcal{H}_E$ et $\mathcal{H}_m$ ne commutent pas :

$$[\mathcal{H}_E, \mathcal{H}_m] \neq 0 \qquad (48)$$

On ne peut donc en toute rigueur définir qu'un seul réservoir de "mouvement" :

$$\mathcal{H}_M = \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_m \qquad (49)$$

L'échange et le mouvement (proprement dit) interviennent dans l'expression de la modulation du spin électronique $\overline{S}_n$:

$$\overline{S}_n(t) = e^{i(H_E+H_m)t/\hbar}\ \overline{S}_n\ e^{-i(H_E+H_m)t/\hbar} \qquad (50)$$

Cependant, on peut remarquer que les opérateurs $\overline{S}_n.\overline{S}_{n+1}$ d'une part et $t_n t^+_{n+1}$ + C.C. d'autre part, ne peuvent pas être différents de zéro en même temps. Cela traduit le fait que lorsqu'un exciton saute du site n au site n+ 1, ou bien il n'y avait pas d'exciton en n + 1 : il s'agit d'un "vrai" mouvement, ou bien il y avait déjà un exciton en n + 1, et alors on a affaire au phénomène d'échange. Les deux processus s'excluent donc mutuellement si l'on considère des transferts d'excitons entre deux sites adjacents. Cette indépendance ne serait plus vraie dans le cas de transferts d'excitons sur plusieurs sites.

Nous n'abordons pas ce problème et nous nous placerons dans le cas limite des faibles concentrations ($c \ll 1$). Les collisions exciton-exciton, qui sont proportionnelles à c^2, sont alors négligeables, et on a :

$$H_M \approx H_m = -\frac{1}{4} J'_{eff} \sum_n (t_n t^+_{n+1} + t^+_n t_{n+1}) \qquad (51)$$

Dans la gamme de températures comprises entre 100°K et 200°K la concentration en excitons passe de 1/300 à 1/10. L'approximation des faibles concentrations est donc justifiée. Par contre, à 350°K un site sur trois possède un exciton. On notera $\phi^m(\omega)$ la densité spectrale du mouvement des excitons, c'est-à-dire, la transformée de Fourier de la fonction de corrélation :

$$\Gamma^m(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{\rho\ e^{i\mathcal{H}_m t/\hbar}\ S^z_n\ e^{-i\mathcal{H}_m t/\hbar}\ S^z_n\}}{\mathrm{Tr}\{\rho (S^z_n)^2\}} \qquad (52)$$

où $\rho = \exp[- (\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_M)/kT]$ (53)

La fonction $\Gamma^m(t)$ a été calculée[22]. La température intervient explicitement dans l'expression :

$$\Gamma^m(t,T) = \frac{\mathcal{J}_o[\frac{\dot{J}'_{eff}}{2}(\frac{t}{\hbar} - \frac{1}{kT})]\,\mathcal{J}_o[\frac{\dot{J}'_{eff}\,t}{2\hbar}]}{\mathcal{J}_o[i\,\frac{\dot{J}'_{eff}}{2kT}]} \qquad (54)$$

Par suite, la densité spectrale sera également une fonction de la température : $\phi^m(\omega, T)$.

En fin, les probabilités de transitions nucléaires doivent être proportionnelles au nombre d'excitons, soit c(T). On obtient finalement :

$$\frac{1}{2\pi T_{1n}} = c(T)[(K^o_{3+}+K^o_{3-})\,\phi^m(\omega_e T)+ \frac{1}{2}\,K^o_1\phi^m(\omega_n T)] \qquad (55)$$

Dans l'expression de la polarisation dynamique le facteur c(T) s'élimine car il apparaît à la fois au numérateur et au dénominateur de la fraction.

$$\rho(T) = 660\,\frac{(K^o_{3-} - K^o_{3+})\,\phi^m(\omega_e T)}{(K^o_{3+}+K^o_{3-})\phi^m(\omega_e T)+ \frac{1}{2}\,K^o_1\,\phi^m(\omega_n T)} \qquad (56)$$

En rapprochant (55) et (56) on obtient la loi de variation de la densité spectrale avec la température :

$$\phi^m(\omega_e T) \sim \frac{\rho(T)}{T_{1n}(T)c(T)} \qquad (57)$$

La variation de c(T) est connue. Dans la zone des basses températures c'est[24,7] :

$$c(T) = e^{-\dot{J}_o/kT} \qquad (58)$$

avec $J_o = 0{,}062$ eV.

2. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur les figures 21a) et 21b) nous avons porté les points expérimentaux de $\mathrm{Log}(\rho/T_{1n})$ en fonction de $1/T$. Nous voyons un comportement en "V inversé". Dans la zone basse température (partie droite du graphique) la pente de la droite est de l'ordre de grandeur, ou un peu supérieure à l'énergie d'activation de $c(T)$. On peut donc en déduire que $\phi^m(\omega_e T)$ dépend relativement peu de la température dans cette zone de températures. Dans la partie haute température, le comportement s'écarte très nettement de celui de $c(T)$. Il est, cependant difficile d'en tirer des conclusions, car l'échange doit apporter une contribution au spectre du mouvement et l'approximation $\mathcal{H}_M \simeq \mathcal{H}_m$ ne doit plus être valable.

La différence d'amplitude de $\rho(T)$ à $\omega_e = 9{,}6$ GHz et à $\omega_e = 3$ GHz est difficile à intrepréter. On s'attendrait à ce que le spectre $\phi^m(\omega_e)$ soit une fonction décroissante de la fréquence :

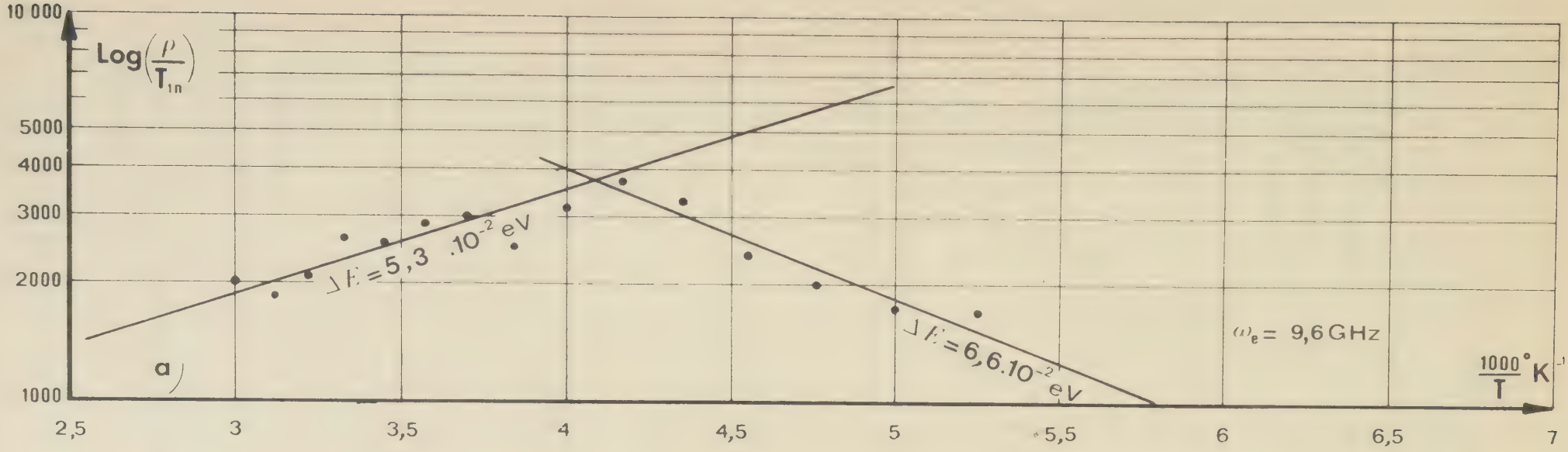
$$\phi^m(3\ \mathrm{GHz}) \gtrsim \phi^m(9{,}6\ \mathrm{GHz})$$

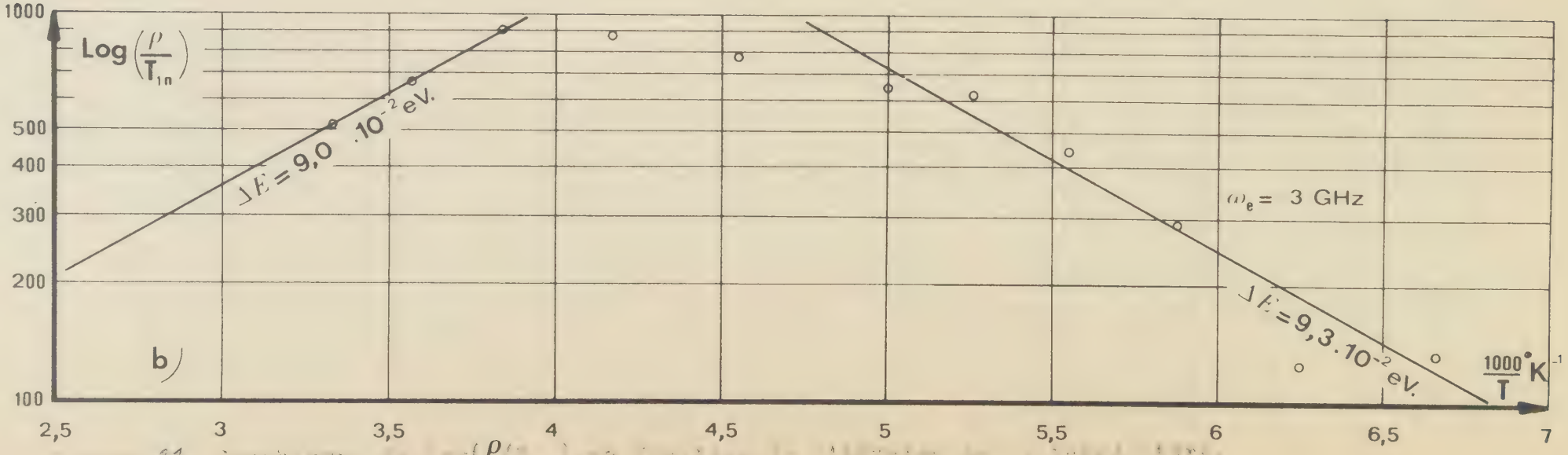
d'où :

$$\rho(T;3\ \mathrm{GHz}) \gtrsim \rho(T;\ 9{,}6\ \mathrm{GHz})$$

Or, c'est l'inverse qui est observé : $\rho(9{,}6\ \mathrm{GHz}) \simeq 3\rho(3\ \mathrm{GHz})$. Il ne nous semble guère vraisemblable que $\phi^m(\omega)$ présente un maximum.

La diminution de ρ lorsque ω_e décroît peut s'interprêter en introduisant deux densités spectrales. En effet, nous avons admis jusqu'à présent que seuls les protons appartenant au site n sur lequel se trouve le spin S_n participent directement à la polarisation dynamique et à la relaxation nucléaire (la contribution des autres protons se faisant par l'intermédiaire de la diffusion de spin). Parmi les 26 hydrogènes d'un site, 23 ont des couplages de "types aromatiques". Nous entendons sous ce vocable les hydrogènes liés à un atome


10 000
5000
4000
3000
2000
1000
Log (ρ/T_in)
a)
ΔE = 5,3 .10⁻² eV
ΔE = 6,6.10⁻² eV
ω_e = 9,6 GHz
1000/T °K⁻¹
2,5
3
3,5
4
4,5
5
5,5
6
6,5
7


1000
500
400
300
200
100
Log (ρ/T_in)
b)
ΔE = 9,0 .10⁻² eV.
ΔE = 9,3.10⁻² eV.
ω_e = 3 GHz
1000/T °K⁻¹
2,5
3
3,5
4
4,5
5
5,5
6
6,5
7

de carbone en état d'hybridation sp^2. Les valeurs principales du tenseur de couplage du proton avec l'électron de l'orbitale $2p_z$ sont connues[25] à une constante de proportionnalité près, qui est la densité de spin sur le carbone adjacent. Le couplage est à prédominance scalaire, ce qui explique que l'augmentation de la polarisation nucléaire observée soit positive. L'augmentation de polarisation moyenne obtenue dans une poudre a été calculée en fonction du rapport $x = \phi(\omega_n)/\phi(\omega_e)$[25]. Vu le caractère scalaire marqué du couplage aromatique, les résultats de la référence (25) peuvent être utilisés dans notre cas, bien que les expériences aient été réalisées sur des monocristaux. Pour $x = 1$ (expérience en bas champ) la valeur théorique obtenue est $\rho = 415$. La valeur la plus élevée que nous ayons obtenue : $\rho(230°K ; 9{,}6\ GHz) \simeq 130$ est donc nettement inférieure à la valeur théorique maximum. Ceci pourrait évidemment s'interpréter en admettant que $\phi(\omega_n) \gg \phi(\omega_e)$. L'interprétation suivante est également possible.

En plus des protons appartenant au site sur lequel se trouve l'exciton, les protons des sites voisins participent également à la polarisation dynamique. Or le couplage de ces protons avec l'exciton considéré est essentiellement dipolaire. Nous les appelerons donc "protons dipolaires" par opposition aux "protons" aromatiques" du site de l'exciton. Les protons dipolaires apportent une contribution négative à la polarisation nucléaire, alors que les protons aromatiques apportent une contribution positive. Par ailleurs, il y a lieu de penser que les fluctuations de champ magnétique créées par le mouvement de l'exciton ne sont pas "ressenties" de la même manière par les protons aromatiques et par les protons dipolaires. En effet, les protons dipolaires "voient" le mouvement moyen de l'exciton, tandis que les protons aromatiques sont sensibles aux sauts instantanés. On conçoit ainsi la nécessité de définir une densité spectrale pour chaque type de protons. Le spectre associé aux protons dipolaires doit être plus riche en basses fréquences que le spectre des protons aromatiques.

Ainsi la contribution (négative) des protons dipolaires à la polarisation dynamique peut être plus importante à 3 GHz qu'à 9,6 GHz alors que la contribution (positive) des protons aromatiques resterait sensiblement la même. On explique de cette manière pourquoi l'augmentation globale du signal nucléaire est plus faible dans le champ le plus bas.

En ce qui concerne la relaxation nucléaire, il faut expliquer le fait que, au-dessus de 160°K, T_{1n} reste constant alors que c(T) est fonction croissante de la température. Reportons nous à la formule (~~34~~ 55). Pour que T_{1n} ne dépende pas de la température, il faut que :

$$(K^o_{3+} + K^o_{3-})\phi^m(\omega_e T) + \frac{1}{2} K^o_1 \phi^m(\omega_n T) \sim c^{-1}(T) = e^{\dot{J}_o/kT} \qquad (59)$$

Or, nous avons tiré de l'évolution de $\rho(T)$ que $\phi^m(\omega_e T)$ ne devait pas beaucoup varier avec la température. Nous sommes donc amenés à admettre les deux relations suivantes :

$$\frac{1}{2} K^o_1 \phi^m(\omega_n T) \gg (K^o_{3+} + K^o_{3-}) \phi^m(\omega_e T) \qquad (60)$$

$$\phi^m(\omega_n, T) \sim c^{-1}(T) = e^{\dot{J}_o/kT} \qquad (61)$$

L'inégalité (60) se comprend difficilement si l'on considère les seuls protons aromatiques. En effet, dans le cas d'un couplage scalaire, le coefficient K^o_1 est nul. On ne peut pas, non plus supposer que $\phi^m(\omega_n) \gg \phi^m(\omega_e)$; ce qui serait contraire aux déductions faites plus haut.

Par contre, si l'on attribue la relaxation nucléaire essentiellement aux protons dipolaires, alors on a : $K^o_1 \neq 0$. Il est, par ailleurs tout à fait possible que la partie basse fréquence du spectre (à ω_n) soit plus intense que la partie haute fréquence (à ω_e).

L'équation (61) indique un temps de corrélation du mouvement (τ_c) inversement proportionnel à la concentration en excitons : $\tau_c \sim c^{-1}$. L'origine de cette relation n'est pas encore bien comprise.

3. CROSS-RELAXATION ELECTRONIQUE

A basse température lorsque la structure fine est résolue, on ne sature qu'une seule des deux raies de résonance électronique. Par suite, obtient-on seulement la moitié de la polarisation nucléaire maximum correspondant à la saturation complète des deux raies électroniques ? On peut répondre immédiatement à cette question dans les deux cas extrêmes suivants :

$$T^{cr} \gg T_{1e} \qquad (62)$$

$$T^{cr} \ll T_{1e} \qquad (63)$$

où T^{cr} et T_{1e} désignent respectivement le temps de cross-relaxation entre les 2 raies et le temps de relaxation spin-réseau.

Dans le premier cas, on ne sature qu'une raie à la fois et on obtient la moitié de l'effet maximum. Dans le second cas les deux raies sont saturées simultanément et on obtient l'effet maximum. Dans les cas intermédiaires, une analyse plus fine du système est nécessaire. Le modèle des réservoirs est particulièrement bien adapté à la résolution de ce problème.

On introduit deux réservoirs Zeeman électroniques $Z_e^{(1)}$ et $Z_e^{(2)}$ correspondants à chacune des deux raies, avec des fréquences de Larmor ω_1 et ω_2 respectivement. Soit Δ l'écart en fréquence entre les deux raies :

$$\Delta = \omega_1 - \omega_2 \qquad (64)$$

$Z_e^{(1)}$ et $Z_e^{(2)}$ sont connectés entre eux par un couplage qui permet la cross-relaxation. Cependant, ce couplage ne peut pas être un couplage binaire, car l'énergie ne serait pas conservée au cours

d'une transition de cross-relaxation. Nous sommes donc conduits à introduire un couplage ternaire et un troisième réservoir susceptible de fournir des quanta $h\Delta$. Ce réservoir doit correspondre à des opérateurs dd spins électroniques : il traduit les interactions entre spins, c'est-à-dire, essentiellement les interactions d'échange E. Le réseau de réservoirs du problème est celui de la figure 22.

Le problème est le suivant : on sature la première raie électronique : $\alpha_e(1) = 0$. Quel est alors en régime permanent ($\frac{d\alpha_e(2)}{dt} = \frac{d\alpha_n}{dt} = 0$)la polarisation nucléaire $\rho=\alpha_n/\sigma_0$? Nous sommes confrontés à un système de 2 équations à 2 inconnues (α_n et $\alpha_e(2)$).

$$\frac{d\alpha_n}{dt} = -(\alpha_n-0)W^{K_3}_{ZnZe(1)}-(\alpha_n-\alpha_e(2))W^{K_3}_{ZnZe(2)}-(\alpha_n-\sigma_o)(W^{K_1}_{ZnM}+W^{K_3}_{ZnM})=0 \quad (65)$$

$$\frac{d\alpha_e(2)}{dt} = -(\alpha_e(2)-0)W^{cr}_{Ze(2)Ze(1)}-(\alpha_e(2)-\sigma_o)(W^{Cr}_{Ze(2)E}+W^{R}_{Ze(2)L})=0 \quad (66)$$

Posons :

$$\frac{\alpha_e(2)}{\sigma_o} = q \quad (67)$$

$$q = \frac{W^{Cr}_{Ze(2)E} + W^{R}_{Ze(2)L}}{W^{Cr}_{Ze(2)Ze(1)}+W^{Cr}_{Ze(2)E}+W^{R}_{Ze(2)L}} \simeq \frac{W^{R}_{Ze(2)L}}{W^{Cr}_{Ze(2)Ze(1)}+W^{R}_{Ze(2)L}} \quad (68)$$

Soit : $$q \simeq \frac{T^{Cr}}{T^{Cr}+T_{1e}} \quad (69)$$

Ainsi, pour : $T^{Cr} \gg T_{1e}$, $q = 1$ et $\alpha_e(2) = \sigma_0$ (70)

et pour : $T^{Cr} \ll T_{1e}$, $q = 0$ et $\alpha_e(2) = \alpha_e(1) = 0$ (71)

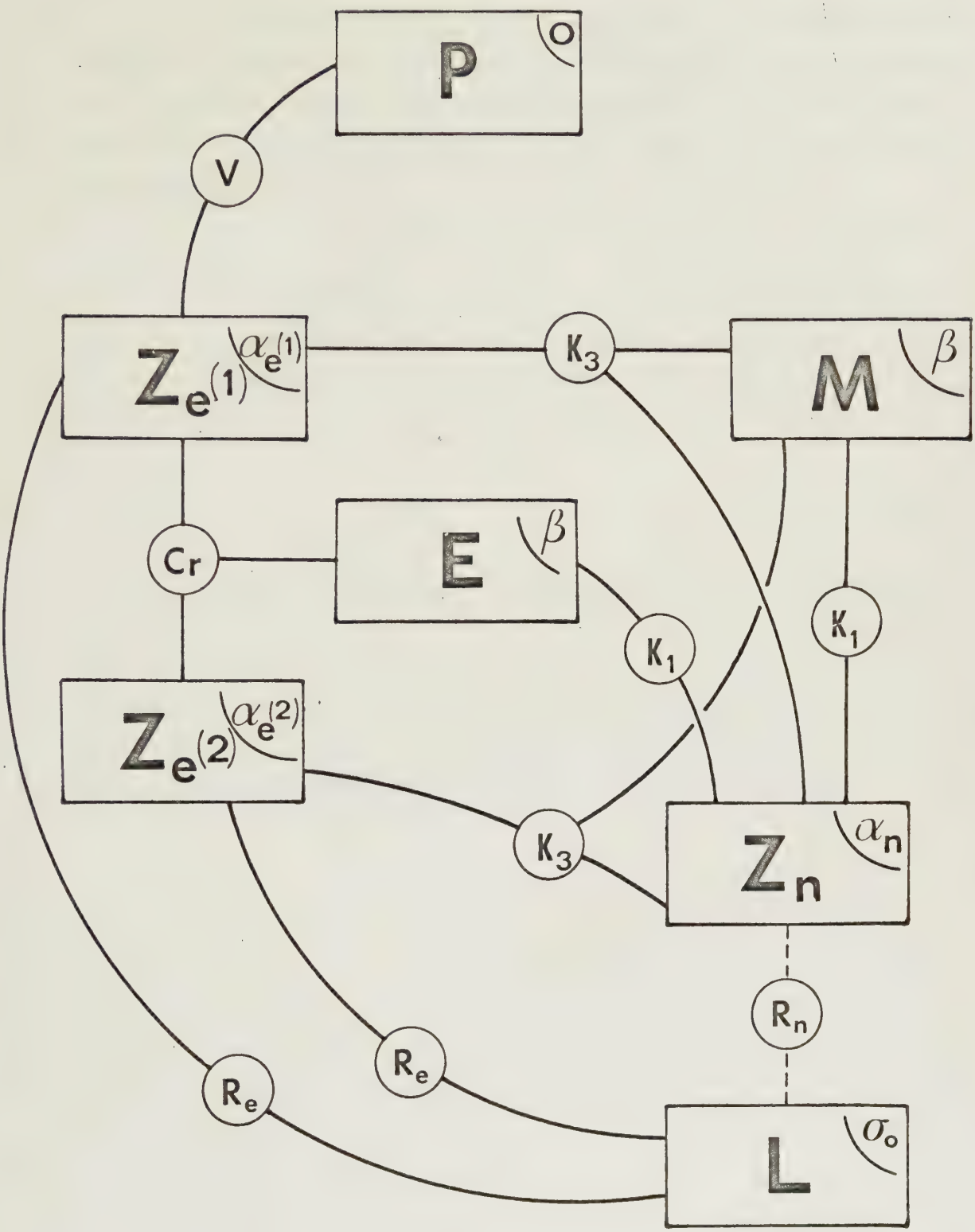


figure 22 Réseau de réservoirs pour l'étude de la relaxation croisée dans le $(TCNQ)_2^-$ ($\varphi_3 AsCH_3)^+$.

Introduisons "ρ_o" : l'augmentation de polarisation nucléaire obtenue "en saturant tous les spins électroniques" - que l'on peut mesurer expérimentalement en se plaçant sous une orientation du cristal telle que les 2 raies de RPE coincïdent -. On obtient :

$$\rho = \rho_o\left(1 - \frac{q}{2}\right) \qquad (72)$$

Le paramètre q peut être directement tiré de l'augmentation de polarisation nucléaire par effet Overhauser ; d'une part lorsque les deux raies électroniques sont superposées : ρ_o, d'autre part lorsqu'elles sont séparées : ρ. On a :

$$q = 2\,\frac{\rho_o - \rho}{\rho_o} \qquad (73)$$

P.A. Stunzhas, V.A. Benderskii, L.A. Blymerfeld et E.A. Sokolov[26-27] ont étudié la relaxation croisée entre les deux raies électroniques dans des sels de TCNQ, par une méthode de double résonance électronique-électronique. L'effet Overhauser, ainsi que nous venons de le montrer peut constituer une méthode alternative pour une telle étude.

CONCLUSIONS

L'observation d'un effet Overhauser en saturant l'une des deux raies de structure fine sur un monocristal de $(TCNQ)_2^-(\phi_3AsCH_3)^+$ est une mise en évidence particulièrement directe du mouvement des excitons.

Nous nous sommes efforcés de déterminer le spectre de ce mouvement. A cette fin nous avons étudié la variation avec la température de l'intensité de l'effet Overhauser ainsi que du temps de relaxation nucléaire. Nous avons également efffectué des expériences de polarisation dynamique à deux fréquences : à 9,6 GHz et à 3 GHz.

L'étude revêt une certaine complexité, notamment du fait que le mouvement des excitons n'est pas le seul processus pouvant donner lieu à l'effet Overhauser : l'échange exciton-exciton peut également intervenir. Cette contribution peut être éliminée dans une certaine mesure en limitant la discussion à la région des basses températures ; c'est-à-dire aux faibles concentrations d'excitons. Nous avons essayé dans ces conditions de déterminer l'énergie d'activation du mouvement. Cependant, la valeur obtenue doit être considérée avec circonspection, car elle n'a de signification que dans le cadre d'un modèle simple (supposant un processus activé et une seule densité spectrale). Or, pour interpréter le fait que l'augmentation de polarisation nucléaire observée est plus forte à 3 GHz qu'à 9,6 GHz nous avons été amenés à considérer que l'effet obtenu était la résultante de deux contributions de signes opposés : l'une positive, provenant des protons du site sur lequel se trouve l'exciton, dont les couplages présentent un caractère scalaire prédominant,

l'autre négative, due aux protons des autres sites voisins, et dont les couplages sont dipolaires. Des considérations intuitives suggèrent que les protons de cette dernière catégorie "ressentent plus lentement" les sauts de l'exciton. Il faut donc leur faire correspondre un spectre de mouvement riche en basses fréquences. D'après ce modèle la relaxation nucléaire se ferait essentiellement par l'intermédiaire des "protons dipolaires".

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.S. MULLIKEN
J. Am. Chem. Soc. 74, 811 (1952)

(2) D.S. ACKER et al.
J. Am. Chem. Soc. 82, 6408 (1960)

(3) W.J. SIEMONS, P.E. BIERSTEDT and R.G. KEPLER
J. Chem. Phys. 39, 3523 (1963)

(4) R.G. KEPLER
J. Chem. Phys. 39, 3528 (1963)

(5) R.G. KEPLER, P.E. BIERSTEDT and R.E. MERRIFIELD
Phys. Rev. Letters, 5, 503 (1960)

(6) D.B. CHESNUT, H. FOSTER and W.D. PHILLIPS
J. Chem. Phys. 34, 684 (1961)

(7) D.B. CHESNUT and W.D. PHILLIPS
J. Chem. Phys. 35, 1002 (1961)

(8) P.W. ANDERSON
J. Phys. Soc. Japan, 9, 316 (1954)

(9) D. KIVELSON,
J. Chem. Phys. 27, 1087 (1957)

(10) M.T. JONES and D.B. CHESNUT
J. Chem. Phys. 38, 1311 (1963)

(11) R.M. LYNDEN-BELL and H.M. Mc. CONNELL
J. Chem. Phys. 37, 794 (1962)

(12) Z.G. SOOS and H.M. Mc. CONNELL
J. Chem. Phys. 43, 3780 (1965)

(13) J.P. BOUCHER et M. NECHTSCHEIN
Journal de Physique 31, 783 (1970)

(14) H. JOUVE
Thèse Grenoble 1970

(15) J.P. BOUCHER
Thèse Grenoble 1972

(16) F. FERRIEU
Thèse Grenoble 1972

(17) SLICHTER
Principles of magnetic resonance ; Appendix B

(18) G. NYBERG, D.B. CHESNUT and B. CRIST
J. Chem. Phys. 50, 341 (1969)

(19) H.Y. CARR and E.M. PURCELL
Phys. Rev. 94, 630 (1954)

(20) H. GOTZ, H. SCHULZE and K. WERNER
Phys. Stat. Sol. 24, K95 (1967)

(21) P.L. NORDIO, Z.G. SOOS and H.M. Mc. CONNELL
Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 237 (1966)

(22) M. NECHTSCHEIN
Travaux non publiés

(23) T.R. CARVER et C.P. SLICHTER
Phys. Rev. 92, 212 (1953)

(24) D. BIJL, H. KAINER and A.C. ROSE - INNES
J. Chem. Phys. 30, 765 (1959)

(25) M. NECHTSCHEIN
Thèse Grenoble 1967

(26) P.A. STUNZHAS, V.A. BENDERSKÏ, L.A. BLYNMENFELD et Z.A. SOKOLOV
Opt. Spektrosk, 28, 150 (1970)

(27) P.A. STUNZHAS, V.A. BENDERSKÏ et E.A. SOKOLOV
Opt. Spektrok, 28, 261 (1970)

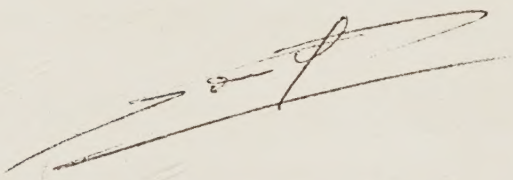
Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale